CONSTANTIN LIPSA DORELIA-SIMONA LIPSA

BIOMATERIALE

Curs pentru anul I

Iasi - 2009

Scanned with OKEN Scanner

Referenţi ştiinţifici :
Prof.Univ.Dr.V.Burlui
Conf.Univ.Dr.V.Armaşu
Prof.Univ.Dr.Carmen Stadoleanu
Prof.Univ.Dr.Georgeta Sinițchi
Prof.Univ.Dr.G.Costin

ISBN 978-973-0-07372-0

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Biomaterialele sunt produse de natură anorganică sau organică care își găsesc utilizări ca proteze sau implanturi în țesuturi biologice – la oameni sau animale. Pentru obținerea acestor materiale folosite în scopuri biologice se folosesc metale, ceramice, sticla, polimeri organici, cimenturi. Aceste materiale se pot folosi ca atare și sub formă de produse compozite ca de exemplu prin armare cu fibre, whiskers etc.

Biomaterialele de tipul ceramicilor, sticlelor, inclusiv sub formă compozită, reprezintă obiectivul acestui curs.

Biomaterialele ceramice trebuie să fie biocompatibile; pe de o parte aceste materiale nu trebuie să provoace tulburări organismului iar pe de altă parte să nu sufere degradări datorită mediului fiziologic.

Proprietățile generale ale materialelor bioceramice corespund cu cele ale produselor ceramice obișnuite, deja consacrate.

Problema majoră în proiectarea implantărilor constă în alegerea corectă a limitelor compoziționale ale materialelor și, în consecință, determinarea compatibilității dintre implant și țesutul uman. Nu există o metodă standard în privința testelor de compatibilitate, iar numărul de variabile implicate este de regulă mult mai mare decât problema tehnologică specifică.

De exemplu sângele uman are salinitatea egală cu 1/3 din cea a apei de mare, este stabil la 37^0C și conține enzime active (sistemul imunitar).

În consecință, corpul uman este unul dintre cele mai corozive medii pe care substanțele anorganice le poate întâlni. Mai mult, datorită diverselor procese metabolice care au loc în

Scanned with OKEN Scanner

organism diferitele molecule complexe care pot înconjura o substanţă îi modifică pentru totdeauna concentraţia şi forma (starea) acesteia. Acidul lactic produs de celulele musculare este un exemplu în acest sens. Important este şi factorul timp în ceea ce priveşte compatibilitatea; interacţia implant-ţesut organic este o verigă intermediară (secvenţială) a compatibilităţii şi este o caracteristică care ţine de caracteristicile pacientului.

Efectiv, limitele intervalului de bioactivitate în funcţie de timpul în care se petrec reacţiile chimice depind de natura biomaterialelor. Hidroxiapatita, de exemplu, pierde o mare parte din rezistenţa sa mecanică în intervalul de timp cuprins între 20 şi 30 luni de la implantare.

Dincolo de factorii chimici, receptivitatea ţesutului depinde şi de caracteristicile geometrice ale implantului, cum ar fi, de exemplu, forma, dimensiunea, raportul suprafaţă/volum etc. Aceşti factori vor determina în general starea de efort de la interfaţă şi astfel pot interfera cu reacţiile de la interfaţă.

Porozitatea (şi distribuţia dimensională) a unui implant s-a dovedit că afectează procesul de interacţiune. S-a stabilit, de exemplu, că ţesuturile biologice se vor dezvolta (vor creşte) în porii mai mari de ≈ 120nm.

MEDIUL BUCAL

Una din căile fiziologice de pătrundere în organism a antigenelor de origine exogenă este cavitatea bucală, segmentul iniţial al tubului digestiv. Cavitatea bucală este o cavitate virtuală. Ea reprezintă o componentă a sistemului stomatognat, devenind reală în momentul

Scanned with OKEN Scanner

exercitării funcţiilor multiple ale sistemului. Deşi, din punct de vedere anatomic, cavitatea bucală reprezintă doar segmentul iniţial al tubului digestiv, sistemul stomatognat îndeplineşte funcţia majoră caracteristică fiinţelor dotate cu cel de-al doilea sistem de semnalizare, şi anume fonaţia. Sistemul stomatognat este constituit dintr-o serie de organe cu funcţii variate care intervin fiecare atât în exercitarea funcţiilor (masticaţie, deglutiţie, fonaţie), cât şi în mecanisme generale care folosesc mijloace cu localizare orală (absorbţia unor medicamente prin mucoasa bucală, implicarea organelor limfatice orale în răspunsul imun). Cavitatea bucală este delimitată de suprafeţe musculare şi osoase acoperite de mucoasa bucală.

Oasele care participă la formarea cavităţii bucale sunt:

- oasele maxilare care, prin lamele orizontale sudate între ele, în condiţii fiziologice, formează planul osos al bolţii palatine, iar prin apofizele alveolare formează suportul pentru dinţii arcadei dentare superioare;
- oasele palatine, prin lamele orizontale, participă la formarea bolţii cavităţii orale
- mandibula, singurul os nepereche al viscerocraniului şi totodată singurul os mobil al acestuia, se articulează prin condili cu oasele temporale ale neurocraniului în cavităţile glenoide ale acestora

Oasele sistemului stomatognat fac parte din categoria oaselor scurte şi a oaselor late. În structura lor intră ţesut osos spongios în ale cărui areole există măduva roşie hematogenă, care participă la imunitatea locală şi generală.

Muşchii sistemului stomatognat sunt împărţiţi, din punct de vedere funcţional, în muşchi

Scanned with OKEN Scanner

masticatori şi muşchi ai mimicii. Muşchii masticatori au capetele de inserţie pe suprafeţele osoase şi rolul principal de a mobiliza mandibula. În timpul exercitării acestei funcţii, muşchii masticatori prin contracţii susţinute acţionează asupra glandelor salivare mari stimulând afluxul de salivă. În condiţii patologice (sialodochite, sialadenite), datorită obstrucţiei canalelor excretoare ale glandelor salivare, saliva stagnată aici face ca presiunea exercitată de muşchi în timpul contracţiilor să provoace durere prin creşterea presiunii asupra terminaţiilor nervose ale glandei. Durerea din sialadenite şi sialodochite nu mai este condiţionată de contracţiile musculare, cantitatea excesivă de salivă acumulată fiind suficientă să producă durere, chiar dacă muşchii sunt în repaus. Muşchii mimicii sunt singurii muşchi din organism cu inserţie în piele. Ei contribuie la aspectul estetic al sistemului stomatognat. Cel mai important este orbicularul buzelor prin a cărui contracţie se inchide orificiul bucal. În cavitatea bucală se află limba, dinţii, amigdalele.

Limba este un organ muscular acoperit de mucoasa specializată. Acest organ are o importanţă centrală în funcţiile sistemului stomatognat. Prin mucoasa care o tapetează, limba reprezintă sediul segmentului periferic al analizatorului gustativ. Mugurii gustativi sunt localizaţi preponderent pe faţa dorsală a limbii şi sunt concentraţi în papilele linguale care dau aspectul caracteristic acestei feţe a limbii.

Dinţii sunt organe osoase articulate de apofizele alveolare ale oaselor maxilare şi ale mandibulei. În interiorul dinţilor se află camera pulpară în care se afla pulpa dentară, un ţesut

Scanned with OKEN Scanner

conjunctiv lax bogat vascularizat cu vase sangvine şi limfatice, bine inervat. În ţesutul pulpar există elemente ale sistemului imun care protejează organul dentar şi întregul organism de invaziile infecţioase, în special în condiţiile patologice de deschidere a camerei pulpare.

Amigdalele sunt organe limfoide secundare localizate la limita dintre cavitatea bucală şi faringe. Ele participă la formarea cercului limfatic al lui Valdayer care are un rol fundamental în imunitatea orofaringelui şi care participă la răspunsul imun general al organismului. Cavitatea bucală este tapetată pe toate suprafeţele sale şi pe toate suprafeţele organelor descrise anterior (cu excepţia dinţilor) de mucoasa bucală. Mucoasa bucală este un epiteliu pavimentos stratificat, cu o grosime variabilă după zona pe care o acoperă. Ca toate celelalte mucoase ale organismului, mucoasa bucală este aşezată pe o membrană bazală sub care se afla corionul, un ţesut conjunctiv lax bine vascularizat şi inervat. Între mucoasă şi planurile mai profunde (muşchi, periost) se află submucoasa, o pătură de ţesut conjunctiv lax în care se dezvoltă, după regiune, ţesut adipos. Epiteliul cavităţii orale are caracteristicile generale ale epiteliilor de acoperire, dar şi particularităţi de adaptare la funcţiile sistemului stomatognat. Toate epiteliile organismului sunt ţesuturi nevascularizate, dotate cu capacitate de regenerare datorită stratului de celule ataşat de membrana bazală care proliferează intens (în cazul epiteliilor pluristratificate) în unele zone sunt cheratinizate. Cheratina este o proteină care conferă duritate şi rezistenţă ţesutului epitelial în structura căruia intră. La nivelul ţesutului epitelial bucal, se constată o cheratinizare abundentă în zonele de mucoasă expuse mai mult

Scanned with OKEN Scanner

actului masticator (mucoasa care acoperă palatul dur, mucoasa care acoperă procesele alveolare în care sunt înrădăcinaţi dinţii). Corionul este un ţesut conjunctiv lax situat sub membrana bazală a epiteliilor şi care le asigură troficitatea. Principiile alimentare difuzează prin membrana bazală, de unde sunt preluate de celulele stratului celular profund. Acest strat este stratul cel mai activ al epiteliilor stratificate; prin diviziuni succesive mitotice, el asigură dinamica întregului ţesut epitelial stratificat. În corionul mucoasei bucale se află fascicule de colagen care variază ca număr şi dimensiune după tipul de mucoasă. Tot în corion este situat şi ţesutul limfoid asociat mucoasei, constând din celule cu funcţii predominant imune (macrofage, mastocite, limfocite, plasmocite); în corion se găsesc şi glomerulii gladelor salivare mici, vase sangvine care se ramifică intens la nivelul papilelor corionului, asigurând o troficitate bogată ţestului epitelial. Mucoasa bucală poate fi clasificată din punct de vedere topografic, funcţional sau din alte puncte de vedere. Din punct de vedere topografic, mucoasa bucală poate fi:

-mucoasă labială
-mucoasa palatului dur
-mucoasă gingivală (joncţională, sulculară, liberă, ataşată)
-mucoasă alveolară
-mucoasă linguală (dorsală, inferioară)
-mucoasă jugală
-mucoasă amigdaliană
-mucoasă bucală de tip joncţional
-mucoasa planşeului bucal

Mucoasa bucală a suferit adaptări în funcţie de solicitările la care a fost expusă.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

Biomateriale–definiție, considerații generale asupra biomaterialelor

I.1. Definiție

Prin noțiunea de ***biomaterial*** se înțelege orice entitate materială care poate fi utilizată în contact, endogen sau exogen, cu țesut animal viu, în scop de regenerare, înlocuire, terapeutic, de diagnostic sau monitorizare a acestuia.

Biomaterialul trebuie sa fie:

Biocompatibil

Nontrombogenic (dacă intră în contact cu sângele);

Prelucrabil, Sterilizabil

I.2. Clasificarea biomaterialelor. Grupe de biomateriale dentare

Clasificarea biomaterialelor se poate face după mai multe criterii:

1.În funcție de natura țesutului la a cărui refacere contribuie:

- Pentru țesuturi tari: oase, dinți, cartilagii
- Pentru țesuturi moi: piele artificială, vase de sânge, ficat, ochi, inimă, ligamente

2. După forma de prezentare a biomaterialului

- fluide injectabile
- capsule
- filme poroase
- filme fibroase
- plăci compacte
- tuburi
- fire-fibre
- geluri
- micro şi nanoparticule

Scanned with OKEN Scanner

3. După natura chimică a materialului:

Biomateriale polimerice

Biomateriale metalice

Biomateriale ceramice

Biomateriale compozite

4. După comportarea în mediu biologic

- resorbabile
- parţial resorbabile
- neresorbabile

POLIMER, sau Macromoleculă

Denumirea de polimer derivă din cuvântul grecesc: poli - mult, meros - parte

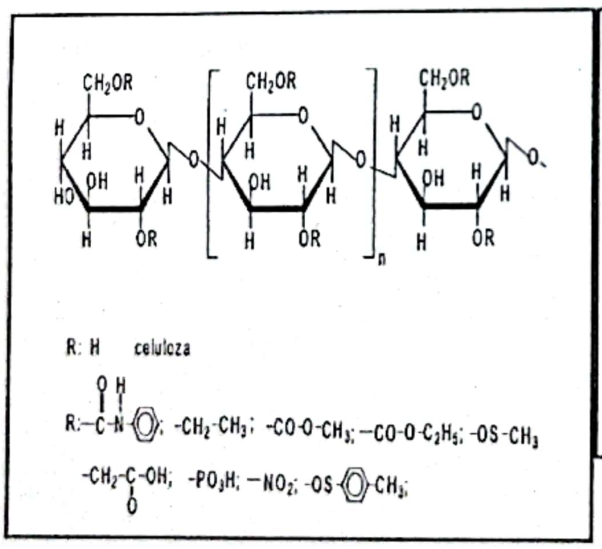
Molecule mari, cu greutate moleculara > 104

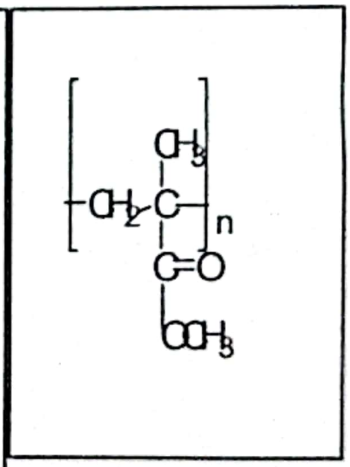
Polimeri - în funcţie de natura elementelor:

- organici $[-CH_2-CH_2-]n$ – poli(etilena)
- anorganici $[-N=P(X)_2-]n$ – poli(fosfazene)
- micşti (elementorganici)

Polimeri - în funcţie de origine:

- naturali (biopolimeri);
- sintetici
- artificiali





Poli(metacrilat de metil)

Scanned with OKEN Scanner

Polimeri sintetici

Polimerii sintetici sunt, in exclusivitate, produse rezultate in urma unui proces de sinteza.

-A-A-A.....A- = -(A)n-

A este o formaţiune chimică, cea mai simplă care se identifică în structura polimerului, unitatea structurală, numită 'mer' (monomer).

Unitatea A care se repetă este nemijlocit corelată cu noţiunea de masă moleculară, prin intermediul lui n: unde n se numeşte grad de polimerizare

Masa moleculara M = M A*n

I.3. Proprietătile biomaterialelor. Biocompatibilitate. Condiţii specifice de utilizare a biomaterialelor

Proprietăţile fizice, mecanice, tribologice şi comportarea la coroziune a biomaterialelor compozite

Proprietăţile fizice ale biomaterialelor

Proprietăţile fizice ale biomaterialelor de tip ceramic sunt în mare măsură cele corespunzătoare produselor ceramice tradiţionale. Principalele proprietăţi sunt următoarele:

Proprietăţi mecanice:

Duritatea;
Rezistenţa mecanică;
Modulul de elasticitate şi rigiditate;
Deformaţii;
Rezistenţa la oboseală
Proprietăţi termice:
Capacitatea termică;
Dilataţia termică;
Conductivitatea termică.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile electrice și magnetice:
Conductivitatea electrică;
Polarizația electrică și pierderile dielectrice;
Rigiditatea dielectrică;
Susceptibilitatea magnetică.
Proprietăți optice:
Dispersia și absorbția luminii;
Indicele de refracție;
Difuzia luminii;
Culoarea;
Transmisia luminii.

Proprietățile mecanice

Este unanim recunoscut că biosticlele se caracterizează prin cel mai înalt grad de bioactivitate, iar implanturile metalice sunt cele mai rezistente din punct de vedere mecanic. Între aceste două categorii extreme există materiale bioactive cu proprietăți optime. Nu există însă o măsură care să definească cel mai potrivit compozit bioactiv ca înlocuitor de os natural.

Din acest motiv a apărut necesitatea utilizării unei scale a evaluării calității materialelor bioactive când se fac comparații cu calitățile osului natural.

Există credința generală că următoarele proprietăți au o importanță mare în evaluarea calității materialelor bioactive, înlocuitoare ale osului natural:

Modulul de elasticitate;
Rezistența mecanică;
Bioactivitatea.

Cele patru proprietăți definesc Indicele de calitate (Quality Index – I_q) al materialului bioactiv în comparație cu osul natural, în următoarea corelație:

Scanned with OKEN Scanner

$$Iq = \frac{\text{Indice de bioactivitate} \times \text{Rezistenţa la întindere} \times \text{Tenacitatea la rupere}}{\text{Modulul Young}}$$

Acest criteriu este un mod de evaluare a materialelor care au o rezistenţă relativ mare şi un modul de elasticitate scăzut. Proprietăţile necesare pentru un Indice de calitate corespunzător sunt prezentate în Tabelul 1. Osul cortical are valoarea Indicelui de calitate, egală cu 500, în timp ce osul poros (reticular) are valoarea indicelui de calitate de 8.

Tabelul 1*

Faza ceramică	Faza Polimerică	A Tenacitatea la rupere (K1c)	B Modulul Young (GPa)	C Indicele de bioactivitate (Ib)	D Rezistenţa la rupere Mpa	(AxCxD)/B Indicele de calitate (Iq)	$I_{quantitate}$	$I_{quantitate}$
							I_q os cortical	I_q os poros
Os cortical		5,0	15	13	100	500	1,00	
Os poros		0,1	1	13	3	8	0,02	1,0
HA		1,0	85	3	80	3	0,01	0,4
Bio-glass		0,6	35	13	42	9	0,02	1,2
HA	PS	3,0	4	3	27	49	0,10	6,3
Bio-glass	PS	3,0	3	13	10	150	0,30	20,0
Bio-glass	PS	3,0	7	13	52	293	0,58	38,8
Bio-glass	PS (modifi-cat)	3,0	5	13	103	757	1,51	101,0

*** K1c = 2 MPa**

Tenacitatea la rupere a ecuaţiei influenţează în măsură mai mare Indicele de calitate decât este necesar în realitate.

Prin compararea valorilor Indicelui de calitate, prezentate în tabelul 1 se poate constata că materialul compozit Bioglass / Polisulfonat este mai potrivit pentru înlocuirea osului cortical în timp ce Bioglassul singur este mai potrivit pentru înlocuirea osului reticular (poros).

Interfaţa dintre matricea organică polisulfonată şi Bioglass este de primă importanţă în privinţa creşterii Indicelui de calitate al acestui compozit până la valoarea Indicelui de calitate a osului cortical. Polisulfonatul modificat este cel mai indicat (potrivit) material pentru a atinge valoarea osului cortical.

Scanned with OKEN Scanner

Îmbunătățirea tenacității la rupere a compozitului BG/PS constituie o direcție de cercetare în realizarea osului cortical, întrucât prezintă valori ale indicelui de calitate cât mai apropiate de cele ale osului cortical. Utilizarea unor particule ranforsante de formă rotundă, controlul distribuției dimensionale a acestora și al legăturii interfaciale ar putea conduce la realizarea unei astfel de îmbunătățiri.

Din cele prezentate rezultă că materialul compozit Bioglass / Polisulfonat are proprietățile calitative foarte apropiate de cele ale osului cortical. Totodată, indicele său de bioactivitate este foarte înalt (bioactivitate clasa A). Această combinație de proprietăți sugerează că el poate fi un material foarte potrivit pentru aplicații ortopedice.

În Fig. 1 se prezintă rezistența la încovoiere pentru alte tipuri de biocompozite.

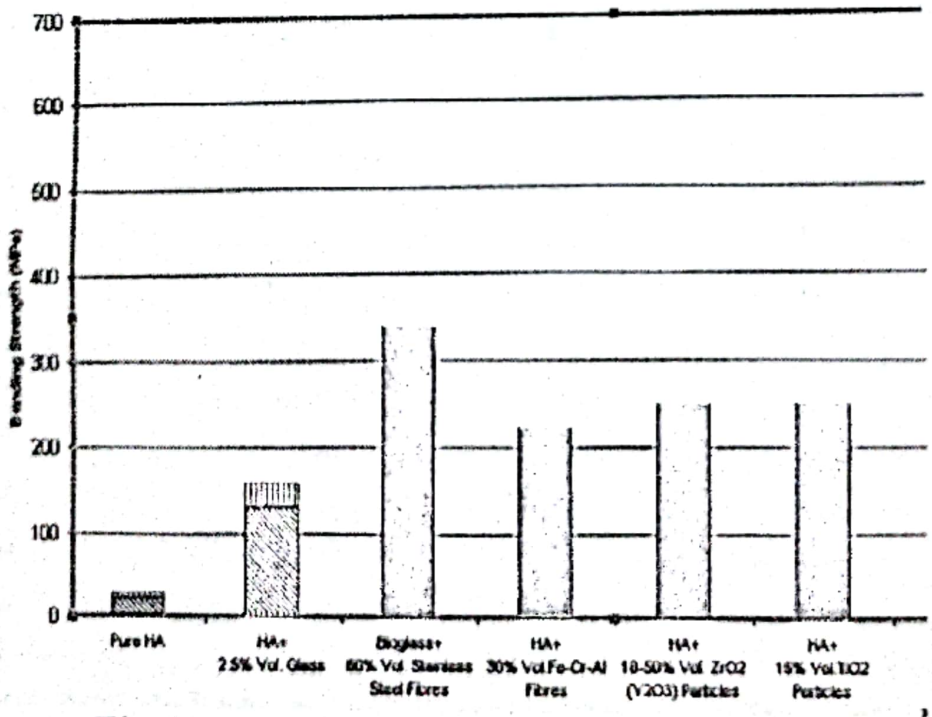


Fig.1. Rezistența la încovoiere pentru diferite tipuri de biomateriale.

Scanned with OKEN Scanner

3. Comportarea la coroziune

Dezideratul urmărit apriori prin utilizarea bioamterialelor, ca implanturi, constă în aceea că acestea trebuie să reziste la mediul coroziv existent în organism în condiţiile de sarcini fiziologice ciclice la care sunt supuse.

Testele efectuate în scopul evaluării comportării la coroziune a implanturilor metalice acoperite cu ceramici bioactive au scos în evidenţă un comportament diferit al acestora funcţie atât de condiţiile experimentale cât şi de natura biomaterialelor studiate.

În astfel de condiţii s-a demonstrat că are loc o degradare atât mecanicã cât şi chimicã a stratului ceramic de acoperire.

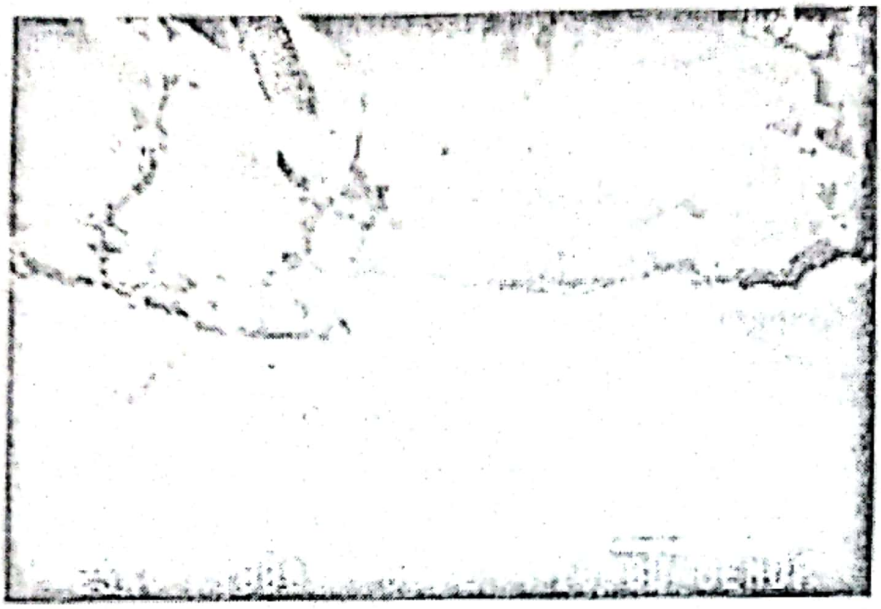
De asemenea suportul metalic poate fi afectat de condiţiile corozive până la rupere, în special atunci când coroziunea este localizată, ori producerea unor asemenea situaţii este catastrofală când implantul se află în serviciu.

De exemplu, s-a efectuat un studiu al acţiunii corosive a unui tip de implant constituit dintr-un strat de hidroxiapatitã cu grosimea de 50 μm, depus pe un suport din aliaj de titan (Ti – 6Al – 4V) în soluţie de NaCl (0,15M) în condiţii de sarcină variabilă ciclică (40 MPa, la o frecvenţă de 10 Hz) la 10^6 cicluri. În asemenea condiţii stratul de hidroxiapatită s-a corodat micşorându-şi grosimea de la 50 μm la 32 μm. Degradarea stratului de hidroxiapatită este de natură chimică, dovadă că procesul de coroziune a avut loc, prin dizolvarea hidroxiapatitei în soluţia corosivă. Dizolvarea hidroxiapatitei este stoechiometrică corespunzătoare valorii raportului. Ca/P existent în hidroxiapatită. În urma acestui proces de dizolvare

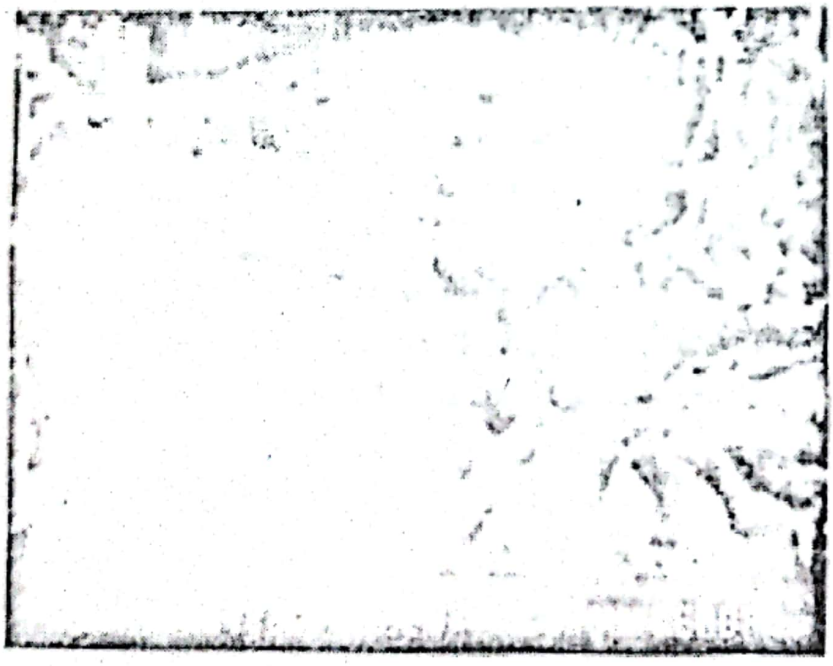
Scanned with OKEN Scanner

corosivă pH-ul inițial al soluției de NaCl a crescut de la 6,3 (inițial) la 7,70 după efectuarea testului.

Imaginile prezentate în fig. 2 arată, prin comparție, o drastică modificare a suprafeței stratului de hidroxiapatită ce are loc în soluții corosive..



1



2

Fig. 2. Suprafața hidroxiapatitei (1- inițial, 2- testată în soluție corosivă).

Scanned with OKEN Scanner

Afectarea substratului metalic este mai puțin pronunțată, tendința sa de corodare fiind nesemnificiativă. Se pare chiar că, într-o oarecare măsură, aliajul de titan s-a pasivat cu toate că în soluția corosivă au fost puşi în evidență ioni de titan, aluminiu şi vanadium, însă în concentrație foarte mică (~ 5 ppm). Însă o altă parte din aceşti ioni au precipitat sub formă de produse ce conțin elemente metalice.

4. Proprietățile tribologice ale bioceramicelor

Tribologia se ocupă cu studiul problemelor de frecare şi uzare a mecanismelor.

Piesele din ceramică avansată (ceramica pe bază de oxizi puri) şi compozitele de tip ceramo-metalic se caracterizează printr-o excelentă rezistență la uzură. Este cunoscută utilizarea acestor ceramici speciale ca lagăre cu funcționare la temperaturi înalte, ca scule pentru prelucrarea metalelor prin aşchiere, piese componente ale motorului etc.

Rigiditatea, rezistența la uzură şi rezistența la coroziune, combinate cu o densitate relativ redusă conferă avantaje deosebite materialelor ceramice.

Progresele importante realizate în studierea tribologiei materialelor ceramice sunt de dată relativ recentă. Coeficientul de frecare şi uzura materialelor ceramice depind în măsură importantă de condițiile în care au loc aceste experimentări şi anume de viteza de alunecare, de sarcina la care sunt supuse probele în timpul experimentărilor, de gradul de intimitate al suprafețelor aflate în contact, de temperatură etc.

Zirconia, cu o rezistență la încovoiere de 1800 MPa şi alumina, cu o rezistență la încovoiere

Scanned with OKEN Scanner

de 600 MPa sunt, de exemplu, ceramici cu un foarte bun comportament tribologic. Asemenea ceramici prelucrate la rugozitate de suprafață extrem de mică se folosesc împreună ca implant de șold, după ce au fost presate și sinterizate astfel încât să nu conțină pori în structura lor.

Supuse unui proces de testare care a constat din frecarea celor două piese, una de cealaltă, la o sarcină de apăsare de 2,6 KN, pentru 5 milioane cicluri, în prezența unui lubrifiant de origină animală, s-a constatat că pierderea în greutate este nesemnificativă.

Un alt material bioceramic – hidroxiapatita folosită ca implant de ochi Fig. 3, are un comportament considerat ca foarte bun pentru acest loc de utilizare.

Fig. 3. Proteze pentru ochi.

Fatorul de uzură, în urma unui test ce a constat din efectuarea unei mișcări de alunecare cu viteză de 30 m/min. sub o sarcină de 1000 g pentru un implant de ochi cu masa de 2 g, a fost nesemnificativ. De altfel, implanturi oculare din hidroxiapatită efectuate pe oameni și animale s-au

Scanned with OKEN Scanner

dovedit că au un comportament foarte bun, Fig. 4 și Fig. 5.

Fig. 4. Implant de ochi la câine
Fig. 5. Implant de ochi la om

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II.

Materiale metalice utilizate pentru implanturi

Influența biomaterialelor metalice asupra mediului biologic

Biomaterialele metalice au influențe diferite asupra organismului uman, distingându-se diferite forme de reacții biologice, în funcție de:

Concentrația de metal;

La concentrații foarte mici, unele elemente cum ar fi : cobalt, cupru, fier, mangan, zinc, chiar şi nichel sunt esențiale în metabolism.

La concentrații mari sau excesive aceleaşi elemente pot duce la reacții toxice; foarte cunoscute sunt cele induse de arsenic, cobalt, nichel, plumb şi multe altele.

Timpul de expunere;

Reacțiile biologice sunt de regulă nesemnificative la contactul cu majoritatea metalelor, atunci când timpul de expunere este redus, (sub 30 zile);

Cu cât este mai mare timpul de expunere, cu atât creşte riscul unor reacții biologice nedorite.

Calea de administrare.

Căile de intrare în organismul uman a metalelor şi ionilor metalici sunt variate:

- cale cutanată (contact cu pielea),
- cale respiratorie,
- cale digestivă,
- prin intermediul implantelor şi protezelor executate din biomateriale metalice. Acestea reprezintă o sursa în creştere de metale şi ioni de metale în corpul uman.

Metale folosite in aliajele biomedicale

Scanned with OKEN Scanner

Varietatea aliajelor biomedicale este determinată de utilizarea lor, ele fiind utilizate preponderent pentru execuţia implantelor şi protezelor utilizate în ortopedie şi stomatologie.

Implantele sunt realizate dintr-o mare varietate de aliaje, conţinând de la două la opt metale. Un total de mai mult de 30 de elemente, incluzând şi borul-*B*, carbonul-*C* sau azotul-*N*, pot fi incluse în diferite clase de aliaje.

Alte metale (ceriu-*Ce*, cesiu-*Cs*, seleniu-*Se*, etc.) pot fi adăugate în aliajele utilizate pentru execuţia ustensilelor şi instrumentarului folosit în acupunctură.

Principalele elemente metalice utilizate sunt (grupate după domeniul de utilizare):

a) implante şi proteze ortopedice sau dentare (Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr, etc.)

Implantele folosite în stomatologie şi chirurgia ortopedică sunt confecţionate din trei mari clase diferite de aliaje, fiecare prezentând componente caracteristice, alături de cele executate din metale pure:

metalele pure folosite la fabricarea dispozitivelor medicale sunt titanul-*Ti*, tantalul-*Ta* şi aurul-*Au*;

aliajele pe bază de fier-*Fe*, cu un conţinut ridicat de crom-*Cr*, denumite oţeluri inoxidabile;

aliaje pe bază de cobalt-*Co*, cu un conţinut de 25-30% crom-*Cr*, 5-7% molibden-*Mo* şi cantităţi mici de alte metale ca nichel-*Ni*, mangan-*Mn*, zirconiu-*Zr* şi staniu-*Sn*, respectiv cele cu aproximativ 20% crom-*Cr*, 10% nichel-*Ni* şi până la 15% wolfram-*W*;

Scanned with OKEN Scanner

aliaje pe bază de titan-*Ti*, cu 70-90% sau mai mult titan-*Ti*, care conţin procente mici de alte metale: aluminiu-*Al*, vanadiu-*V*, niobiu-*Nb*, tantal-*Ta*, mangan-*Mn*, zirconiu-*Zr* si staniu-*Sn*;

b) aliaje dentare

- nepreţioase (Al, B, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, V, W, etc.);

- preţioase şi semipreţioase (Ag, Au, Cu, Fe, Ga, In, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Ti, Zn, etc.);

- amalgame dentare (Ag, Cu, Hg, Sn, Zn, etc.)

Refacerea danturii de mai multe ori în decursul vieţii, şi în particular folosirea a diferitelor aliaje pentru dantura parţială sau totală, plombe, restaurări din porţelan, implante subcutanate, etc., generează inevitabil un polimetalism oral. Astfel, două aliaje de compoziţii diferite au potenţiale electrice diferite şi duc inevitabil la degajarea ionilor metalici în corpul uman.

Pe piaţa europeană de desfacere a aliajelor biomedicale sunt disponibile mai mult de 1100 de aliaje dentare. În funcţie de compoziţia lor chimică, ele se pot clasifica în cinci familii:

Amalgame dentare (mercur, argint, zinc, staniu şi cupru);

Aliaje preţioase (aur, platină, argint, cupru şi mici cantităţi de metale din grupa platinei);

Aliaje semipreţioase din aur de calitate inferioara şi paladiu (paladiu, argint, aur şi mici cantităţi de paladiu şi cupru);

Aliaje nepreţioase: oţel inoxidabil, aliaje de CoCr şi NiCr, câteva din acestea pot conţine cadmiu şi beriliu;

Aliaje de titan.

Scanned with OKEN Scanner

Toxicitatea Metalelor

Din literatura de specialitate se pot desprinde câteva aspecte generale referitoare la toxicitatea biomaterialelor metalice:

- metalele pure sunt rareori toxice;
- puterea toxică a diferiților ioni metalici variază cu 2-3 ordine de mărime;
- efectele toxice, alergenice și carcinogenetice depind de concentrația și natura amestecurilor (oxizi, săruri simple sau complexe);
- doi compuși ai aceluiași metal pot induce răspunsuri puternice dar diferite. De aceea, precizarea tipurilor de compuși este de o importanță capitală.

Un exemplu relevant este acela al compușilor nichelului (Ni): compusul $NiCl_2$ este toxic, dar nu are efecte cancerigene; pe când compusul Ni_3S_2 este un compus puternic carcinogen.

În continuare, vor fi descrise aspecte specifice ale toxicității principalelor metale utilizate ca biomateriale și a celor care intră în compoziția chimică a aliajelor metalice utilizate ca biomateriale.

ALUMINIUL. Intoxicațiile cu aluminiu metalic se întâlnesc în practică destul de des. Calea principală de intrare în organism este cea respiratorie, prin inhalare. Compușii de aluminiu sunt absorbiți încet, organul țintă fiind creierul.

Aluminiul influențează negativ metabolismul osos prin faptul că inhibă procesul de fosforilare și sinteza de ATP, reducând astfel rezerva energetică celulară. Când cantitatea de aluminiu este destul de mare în țesutul osos, este alterată mineralizarea acestuia, producându-se astfel fracturi patologice.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește alumina- Al_2O_3, principalul compus al aluminiului, se poate afirma că acesta nu are un efect toxic, datorită solubilității sale scăzute, favorizând chiar proliferarea celulară.

BERILIUL. Beriliul poate intra în organism pe diferite căi: cutanate, respiratorii sau digestive. Produșii solubili ai beriliului sunt rapid transformați în ortofosfați insolubili și se acumulează în plămân. S-a dovedit experimental faptul că beriliul și derivații lui sunt carcinogenetici, fiind raportate chiar câteva cazuri de pneumoconioză și berilioză la tehnicienii dentari. Din 1075, s-a stabilit o concentrație maximă admisă la locul de muncă de 0,5μg/m^3. Beriliul e un agent sensibilizant foarte puternic și de aceea prezența lor în kiturile standard de testare a fost interzisă de mult timp.

CADMIUL. Tractul respirator este principala cale de acces pentru cadmiu și derivații lui în organism, îndeosebi datorită fumatului și expunerilor profesionale. Organul uman țintă este plămânul, după inhalarea de oxizi și sulfiți, iar cele mai frecvente boli sunt bronșitele, bronhopneumoniile și edemul pulmonar.

De asemenea, metaboliții cadmiului sunt depozitați în ficat și rinichi unde cadmiul se leagă de o proteină cu masă moleculară mică.

COBALTUL. Absorbția de cobalt are loc pe căi digestive, cutanate și pulmonare. Ea variază în funcție de produs: 0,5% pentru CoO; 18% pentru $CoCl_2$; 70% pentru vitamina B_{12}. Cobaltul este considerat un element esențial vieții.

Cobaltul este depozitat în ficat, rinichi și pancreas, deși 20% din cobalt este eliminat din organism, mai ales pe cale urinară, în câteva zile.

Scanned with OKEN Scanner

Absorbţia de cobalt este principala cauză a cazurilor de fibroză pulmonară indusă de metale grele. Cobaltul deţine locul 3, după nichel şi crom, între metalele alergene.

CROMUL. Cromul aparţine şi el grupului de elemente esenţiale vieţii. Toxicitatea sa depinde de starea de oxidare în care se află. Cromul hexavalent este mai toxic decât cromul trivalent, fiind considerat un puternic agent mutagen şi cancerigen. Compuşii trivalenţi nu pătrund prin tegument sau membranele celulare şi se leagă de complexe proteice stabile. Din contră, compuşii hexavalenţi au o putere mai mare de oxidare a moleculelor organice, trecând uşor prin membranele celulare şi fiind reduşi la forma mai stabilă trivalentă, care penetrează nucleul şi induce mutaţii prin interacţiuni cu ADN-ul.

Cromul este absorbit, în principal, prin tubul digestiv şi, secundar, prin piele şi plămân. Cromul se poate acumula în ficat, uter, rinichi şi oase, acumularea fiind mai mare pentru forma hexavalentă.

Cromul are şi un mare potenţial alergenic.

CUPRUL. Cuprul este un element esenţial care intră în componenţa unor sisteme enzimatice complexe. Deficienţa de cupru poate induce boala Menke, dar pe de altă parte o acumulare mare de cupru în ficat şi ganglionii bazali poate conduce la boala Wilson.

Cuprul este absorbit prin tubul digestiv şi căile respiratorii. El este legat în totalitate de proteinele celulare şi în sânge de ceruloplasmină(90%) şi albumină (2%). Cuprul este rapid excretat prin bilă. Din punct de vedere clinic, intoxicaţia cu cupru poate duce la:

- fibroză granulomatoasă în plămân;

Scanned with OKEN Scanner

- ciroză micronodulară sau hemangiosarcom în ficat;

- necroză celulară în rinichi;

- liză celulară la nivelul epiteliului mucoaselor.

FIERUL. Fierul este un element esenţial, omniprezent în organism. El are un rol central în transportul oxigenului. Ţesuturile umane conţin 50 ppm (părţi pe milion) de fier, legat în sistemele enzimatice. Fierul este toxic doar prin expunere la nivele foarte mari. Fierul rezultat prin procesele de oxidare nu se acumulează şi este rapid metabolizat.

MANGANUL. Manganul nu are efect toxic decât în cazuri extreme de expuneri profesionale. Este un element esenţial cu rol important în activarea unor sisteme enzimatice. Manganul este un antagonist al fierului şi excesul de mangan diminuează absorbţia fierului, deci şi producţia de hemoglobină. În plus, un exces de mangan poate substitui magneziul în ADN-polimerază, ducând astfel la erori în replicarea ADN.

MOLIBDENUL. Molibdenul este considerat tot un element esenţial vieţii, oamenii având nevoie de un aport zilnic de 0,1 mg Mo. El menţine echilibrul între multiplele activităţi enzimatice. În funcţie de compuşii molibdenului, doza letală de molibden ce poate fi absorbit prin ingestie (DL_{50}), este variată:

- 101 mg/kg pentru molibdatul de calciu;

- 125 mg/kg pentru oxidul de molibden (MoO_3);

- 333 mg/kg pentru molibdatul de amoniu.

Ingestia unor doze mai mari decât cele expuse anterior perturbează metabolismul cuprului şi sulfaţilor. Edemul pulmonar şi simptomele de gută au fost observate la muncitorii cu expuneri

Scanned with OKEN Scanner

profesionale prin inhalare prelungită de particule de molibden metalic.

NICHELUL. Nichelul este unul dintre cele mai studiate elemente în relaţie cu efectele asupra organismului uman. El este omniprezent în mediul în care trăim şi este absorbit pe căi digestive, respiratorii, cutanate sau implanturi metalice, prin inhalare, implantare, ingestie, injecţii intraperitoneale, intramusculare sau intravenoase. Cantitatea de nichel din sânge şi urină este un indicator fidel al intoxicaţiei cu acest metal. Organul ţintă este plămânul. Nichelul are mare afinitate pentru proteinele microzomale şi mitocondriale ale pneumocitelor, care sunt sediul principal de depozitare a rezervei celulare energetice şi sediul unor complexe sisteme enzimatice.

Compuşii nichelului, cum ar fi hidrocarbonaţii, sulfurile sau oxizii de nichel, activează producţia de interleukine şi peroxidarea lipidelor, generând astfel radicali liberi, care au un potenţial carcinogenetic ridicat.

Nichelul este considerat cel mai sensibilizant metal pentru ţesuturile moi. El conduce la dermatita alergică de contact, producând mai multe reacţii alergice decât toate celelalte metale la un loc.

GRUPA PLATINEI. Metalele din grupa platinei, respectiv platina-Pt, iridiul-Ir, paladiul-Pd, rodiul-Ro, ruteniul-Ru, şi sărurile lor minerale, au efecte toxice reduse la oameni. Sensibilizarea la aceste metale are loc doar în rarele cazuri de expunere prelungită, care pot apare în rafinăriile de platină. Acţiunea toxică a compuşilor acestor metale este mai mare decât a metalelor pure, (de exemplu a $PdCl_2$ este mai mare decât a Pd, fapt

Scanned with OKEN Scanner

demonstrat de diverse teste pe animale). Cel mai studiat metal este paladiul, deoarece acesta apare în aproape toate aliajele dentare. Din fericire, s-a demonstrat că toxicitatea orală a paladiului este foarte mică, comparabilă cu cea a molibdenului.

ARGINTUL. Argintul este absorbit pe căi digestive, cutanate şi mucoasă, fiind reţinut în sistemul reticuloendotelial. El se leagă preferenţial pe colagen şi pe alte structuri fibrilare, cum ar fi membrana bazală a epiteliului, endoteliului şi tecilor musculare, ale tendoanelor şi ale nervilor.

Cel mai evident simptom al intoxicaţiei cu argint este argirismul, adică colorarea gri-albăstrie a pielii şi a mucoaselor, care poate fi însoţită de tulburări gastrointestinale, anorexie, anemie, insuficienţă hepatică şi respiratorie. Cele mai toxice reacţii sunt produse de clorurile şi sulfurile argintului, dar argintul metalic în combinaţie cu alte metale, în particular cu aurul, nu are efecte toxice semnificative.

TITANUL. Titanul nu este considerat a fi un element esenţial vieţii, concentraţia lui tisulară normală fiind de 0,2 ppm. Titanul este biologic inert şi nu induce efecte toxice sau inflamatorii, fapt observat prin lipsa toxicităţii chiar la expuneri la concentraţii de 2000 ppm atât în ţesutul epitelial, cât şi în cel conjunctiv. Titanul este un bacteriostatic şi nu afectează semnificativ enzimele specifice. Comportamentul excelent în mediu biologic, remarcabila rezistenţă la coroziune şi elasticitatea asemănătoare cu cea a osului, justifică pe deplin utilizarea tot mai frecventă a titanului pentru execuţia implantelor pentru ţesuturile dure umane.

VANADIUL. Nivelul de vanadiu în organismul uman este foarte mic, valorile normale

Scanned with OKEN Scanner

nedepăşind 0,1 ppm. Deşi vanadiul are un efect benefic asupra unor efecte fiziologice (creştere, metabolismul lipidic, mineralizarea osoasă), el are şi efecte toxice. Vanadiul scade concentraţiile de coenzimă A şi Q prin dezinhibarea fosforilării oxidative, interferează cu multiple sisteme enzimatice şi poate induce perturbări ireversibile. Solubilitatea sa mare contribuie la efectele toxice, care sunt estimate ca fiind de 10 ori mai mari decât ale complexului Ni–Co–Cu.

ALTE METALE. Comportarea fiziologică şi biologică a altor metale (galiu, indiu, niobiu, seleniu şi tantalul), folosite în concentraţii mici în anumite aliaje, nu este cunoscută în totalitate. Puţinele experimente efectuate sau observaţiile clinice, au arătat că aceste metale induc foarte puţin sau deloc eventuale efecte toxice.

Biocompatibilitea aurului nu mai e nevoie să fie reamintită. El e folosit ca marker imunologic prin inhibarea reversibilă a unor enzime. Particulele de aur coloidal fagocitate nu au influenţă asupra metabolismului celular şi sunt uşor eliminate sau respinse după terminarea experimentelor *in vitro*.

Zincul este recunoscut ca un element esenţial important. În cazul unor deficienţe de zinc, aproape toate funcţiile fiziologice sunt puternic perturbate. Totuşi, zincul metalic poate genera unele efecte toxice datorită unor săruri de zinc sau ZnO, concentraţii extrem de mari ale acestora producând reacţii biologice nedorite, cum ar fi febra la zinc datorită inhalării de ZnO şi de pudră metalică. Dar în acelaşi timp, ZnO favorizează vindecarea rănilor şi de aceea este conţinut de multiple unguente farmaceutice.

Scanned with OKEN Scanner

Eliberarea de ioni

Leziunile cauzate de folosirea de aliaje metalice sunt în principal datorate eliberării de ioni rezultați prin coroziunea acestor aliaje. Aceasta implică în principal:

- nichelul, cobaltul şi cromul — pentru orice aplicație;
- beriliul, cadmiul, paladiul, argintul şi cuprul — pentru aliajele dentare;
- titanul — pentru implanturile ortopedice şi stomatologice.

Eliberarea de ioni din proteze şi implanturi este sursa principală a oricăror reacții nedorite, primare sau secundare; exceptând fenomenul electrogalvanic care are loc în cavitatea bucală datorită prezenței diferitelor aliaje dentare. În acest caz, principalul factor poate fi curentul galvanic indus electrochimic, folosind saliva ca un electrolit salin convenabil.

De câțiva ani, un interes tot mai mare a fost manifestat pentru efectele şi reacțiile produse de eliberarea de ioni. Totuşi, investigații laborioase asupra acestor fenomene sunt rare şi nu s-au făcut studii statistice şi epidemiologice, deşi se cunosc bine eliberările de ioni de către metale ca nichel, crom şi cobalt. În unele cazuri, au fost demonstrate concentrații de 200-300 ori mai mari decât cele maxim admisibile în țesuturile din jurul implantului.

Cobaltul se pare că produce efecte similare celor ale nichelului şi ale cromului. Aproape toți cercetătorii sunt de acord că reacțiile secundare negative nu sunt produse direct de ioni, ci de incerții lor metaboliți. Gradul de oxidare şi de formare de complexe metalo-organice pot juca un

Scanned with OKEN Scanner

rol esenţial, în special pentru crom, pentru că prima formă ionică eliberată în mediu este cea trivalentă, deşi forma sa hexavalentă este toxică, alergenică şi carcinogenetică.

Particule rezultate prin uzură

Alt factor de risc este uzura, în special produsă de protezele articulare şi implanturile mobile, nestabilizate care pot genera particule prin abraziune.

Particulele produse prin uzură obţinute prin abraziune apar în mod esenţial în vecinătatea protezelor articulare şi a implantelor cu o oarecare mobilitate, de exemplu protezele totale de şold necimentate. Aceste particule pot induce reacţii tisulare multiple, incluzând osteoliză; degradarea structurii normale a osului; reacţia severă a macrofagelor; granuloame; capsule fibroase; reacţii inflamatorii şi imune; care pot cauza destabilizarea şi slăbirea protezelor şi implantelor.

O artroplastie cu diferite materiale poate conduce la diferite particule produse prin uzură, de exemplu particule metalice, ceramice şi polimerice. În general, astăzi marea majoritate a specialiştilor admite că:

- biopolimerii şi bioceramicele dau mai puţine probleme decât biomaterialele metalice;
- forma şi mărimea particulelor au un rol important: fragmentele mai mici care au contururile neregulate sunt mai active decât fragmentele mai mari care au contururile netede;
- aliajele conţinând Co–Cr–Ni dau mai multe probleme decât aliajele pe bază de titan

Aceste diferenţe sunt datorate caracteristicilor fizico-chimice ale aliajelor şi ale fragmentelor lor. Particulele din aliajele Co–Cr–Ni sunt în mod

Scanned with OKEN Scanner

constant dizolvate în organism şi suferă modificări chimice prin formarea de precipitaţi şi de complexe metalo-organice, care, a fost demonstrat şi care leagă calciu, fosfor şi fosfaţi.

Reacţii tisulare

Cele mai frecvente leziuni sunt cele granulomatoase, în special în jurul aliajelor Co–Cr–Ni. Acestea sunt caracterizate printr-o mare densitate de fibre de colagen şi de prezenţa de celule gigantice multinucleare: fibroblaşti; plasmocite; histocite, etc. Granuloamele benigne conţin frecvent precipitate ce conferă un aspect negricios ţesutului. Evoluţia acestor granuloame poate duce uneori la blocarea protezelor articulare care va necesita reintervenţie chirurgicală.

Câteva granuloame asociate implantelor cu titan au fost raportate în unele lucrări de specialitate. Ţesuturile conţin multiple particule intra- şi extracelulare, dar puţine celule inflamatorii, deci nu apar consecinţe clinice.

Alt tip de leziune este modificarea structurii osului. S-a observat că plăcile de osteosinteză, realizate din biomateriale metalice, au fost total acoperite de ţesutul osos nou format, după 3-4 ani, ceea ce face ca recuperarea acestor dispozitive să devină deosebit de dificilă.

Alte cazuri semnalate au fost cele ale implantării unor endoproteze articulare necimentate însoţite de osteoliză, care au căpătat această mobilitate prin solicitarea mecanică la care au fost supuse în timpul mişcării. Acelaşi fenomen poate avea loc şi pentru protezele cranio-faciale otologice, după rezecţia de tumori, care pot fi mobilizate.

Scanned with OKEN Scanner

La nivelul interfeţei os-implant pot avea loc fenomene de scleroză cu osteonecroză, numite şi metaloză. Aceasta are două caracteristici mai importante:

Frecvenţa mare şi extinderea necrozei, care uneori poate fi totală.

Existenţa simultană a reacţie limfoide. În unele cazuri poate apărea un adevărat folicul limfoid cu centru clar, în interiorul ţesutului osos.

De aceea, pentru a îmbunătăţi performanţa implantelor metalice cranio-faciale, otologice, şi a protezelor ortopedice; trebuie ca:

- reacţiile tisulare să fie mai mici de 5% şi
- succesul implantării să fie urmat de absenţa simptomelor ca: durere, infecţii..

Cu privire la aliajele dentare nepreţioase au fost menţionate: leziuni linguale; leziuni ale mucoasei orale sub forma de stomatită; hipertrofie tisulară; cheilită; angină; xerostomatită; stomatită angulară; fără, însă, a se preciza etiologia acestora, care poate fi:

- bacteriană;
- inflamatorie;
- imunologică;
- toxică;
- galvanică.

Reacţii inflamatorii

Majoritatea reacţiilor tisulare sunt de origine inflamatorie. Majoritatea granuloamelor conţin celule inflamatorii de exemplu celule gigantice multinucleare; plasmocite; histocite; celule mastoide şi limfocite. În plus local se degranulează şi PMN-urile.

Numărul, activitatea şi funcţia acestor celule sunt controlate de mediatori endogeni ai inflamaţiei: histamină; prostaglandine; limfokine;

Scanned with OKEN Scanner

citokine şi leucotriene. Studiile au arătat eliberarea de prostaglandină E_2, interleukină$_1$ şi colagenază.

Reacţii imune

Simptomatologiile inflamatorie şi imunologică sunt adesea strâns legate. Unele metale, în special ioni de nichel şi cobalt au un efect bine stabilit de stimulare a proliferării limfocitare pentru că stimulează unele fracţiuni C_2 şi C_3 ale complementului, care sunt implicate în acest proces.

Sensibilizarea şi alergiile

Alergia a fost iniţial definită ca o reacţie puternică a individului la substanţele reintrate în organism. Această definiţie a fost modificată o dată cu progresul cercetărilor imunologice. Substanţa sensibilizantă, numită antigen, este o moleculă sau o celulă care, odată introdusă în organism, induce producerea de anticorpi sau celule specifice defensive. Coombs şi Gell (1975) au definit 4 tipuri de alergii.

Reacţiile alergice produse de oţelul inoxidabil sau de aliaje cu Co–Cr–Ni sunt denumite dermatite de contact şi aparţin tipului IV de reacţie Coombs şi Gell. În această formă de alergie, alergenul sau haptena au o putere alergenică mică. La început ele sunt legate strâns de proteine endogene şi formează macromolecule puternic antigenice. Acest nou antigen este captat de macrofage şi „memorat" de limfocitele T.

La un nou contact al antigenului cu limfocitele T sensibilizate, se vor produce substanţe (limfokine) care vor produce în continuare reacţii tisulare specifice. Efectul hipersensibilizant în dermatita de contact apare în

Scanned with OKEN Scanner

general la nivelul pielii sub formă de eczemă. Pot apărea şi reacţii la nivelul mucoaselor sub formă de stomatită.

Alergiile de tip IV apar cu mediere celulară fără producerea de anticorpi. Din acest motiv, nu este posibilă desensibilizarea. Termenii corecţi imunologici sunt sensibilizare şi hipersensibilizare, iar alergie doar în cazurile cu răsunet clinic.

Opiniile oamenilor de ştiinţă sunt încă împărţite despre potenţialul sensibilizării alergice, al metalelor la pacienţii cu implante şi endoproteze. Unii autori au demonstrat relaţia între concentraţia de Ni, Cr şi Co în aliajele folosite, şi potenţialul alergic al acestora. Totuşi alţi autori dezaprobă orice astfel de asociere.

Relaţia între alergii şi biomaterialele metalice, a fost demonstrată pentru aliajele folosite în stomatologie, ca de exemplu nichel, crom şi cobalt în aliajele comune; şi mercurul şi argintul în amalgam. Potenţialul sensibilizant al paladiului a fost pentru mult timp un fenomen neexplicat. Aceasta se întâmplă datorită reactivităţii încrucişate nichel–paladiu.

Studii foarte recente au arătat că paladiul are potenţial sensibilizant intrinsec, dar reactivitatea încrucişată nichel–paladiu nu este pe deplin exclusă. Spre deosebire de nichel, paladiul dă foarte rar simptome clinice. Până acum au fost descrise doar câteva cazuri de sensibilizare la paladiu în întreaga literatură de specialitate.

Carcinogeneza

Deşi au fost descrise câteva cazuri de cancer în relaţie cu implantele ortopedice şi cu endoprotezele articulare, nu există o dovadă statistică sau epidemiologică că aceste biomateriale

Scanned with OKEN Scanner

metalice ar duce la apariţia cancerului. Câteva cazuri de histocitoame fibroase ale osului au fost descrise la interfaţa osului cu implantele de tipul plăcilor; şuruburilor; protezelor totale de şold, sau cu corpii străini metalici (şrapnel). Este totuşi dificil de apreciat relaţia între aceste implante şi tumori de genul: sarcomul Ewing, osteosarcom, condrosarcom, fibrosarcom, rabdomiosarcom, hemangiosarcom sau limfomul imunoblastic. Observaţiile clinicienilor au încercat stabilirea unei asocieri, reale sau întâmplătoare, între aceste tumori maligne şi implantele ortopedice.

Potenţialul carcinogenetic al unor metale este bine cunoscut. Tumori în imediata vecinătate a implantelor au fost observate la animalele de experienţă. Heart (1971) a arătat că particulele formate prin uzură din protezele conţinând aliaje Co–Cr au fost carcinogenetice pentru muşchiul de şoarece. Sinibaldi (1976) a descris 8 cazuri de sarcom osos cu originea în imediata vecinătate a implantelor folosite pentru tratarea fracturilor la câini şi pisici.

În 1988 Sunderman a revăzut toate dovezile clinice şi experimentale şi a evaluat riscul cancerigen al aliajelor conţinând nichel, crom şi cobalt. Tot în aceeaşi lucrare el a prezentat dovezile epidemiologice care arată că expunerile profesionale sau incidentale la compuşi ai metalelor, se asociază cu risc crescut de cancer, atât la animalele de laborator cât şi la oameni.

În plus, au fost semnalate noi cazuri privind sarcoame apărute la câini în jurul implantelor ortopedice de tipul agrafelor, broşelor, plăcilor şi şuruburilor, majoritatea fabricate din oţel inoxidabil. Mai mult, sarcoame au fost observate şi la rozătoare după injectarea de pulberi de nichel şi

Scanned with OKEN Scanner

cobalt, dar nu după injectarea de crom. Deoarece pulberile de metale eliberează ioni care suferă procese de metabolizare, diferiţii compuşi de nichel, crom şi cobalt se pot forma şi pot avea efecte mutagene diverse.

Cele mai frecvent observate tumori în vecinătatea implantelor la oameni sunt histocitomul malign fibros, fibrosarcomul, osteosarcomul şi rabdomiosarcomul; despre care s-au descris peste 20 de cazuri, fiecare. Aproximativ acelaşi număr (80-100 în total) de cazuri au fost descrise şi la celelalte tipuri de tumori enumerate anterior. Studii epidemiologice arată că perioade de latenţă mai mici de 5 ani de la implantare nu pot fi asociate cu tumorile induse chimic de aceste aliaje. În cazurile cu perioade mai mici de implantare asocierea tumorilor a fost probabil întâmplătoare, dar pentru perioade mai mari de timp, între 7 şi 44 de ani, se pare că există o relaţie etiologică implant–tumoră malignă.

Particulele rezultate datorită uzurii şi ionii de metale eliberate din aliajele folosite în stomatologie şi chirurgie, pot fi regăsite în organismul uman, adică în urină, sânge, plasmă, unghii, păr şi în ţesuturile ce înconjoară implantul. Ele pot induce nu numai reacţii alergice, ci şi reacţii imune sau inflamatorii, a căror amploare este deocamdată subestimată.

Aliajele dentare preţioase şi semipreţioase, cu rare excepţii, sunt recunoscute ca fiind inofensive şi perfect biocompatibile. Aliajele bazate pe titan par a îndeplini toate cerinţele mecanice, biologice şi clinice pentru un biomaterial.

Nu există nici o dovadă pentru ipoteza inducerii cancerului de către aliajele dentare, dar implantele ortopedice şi endoprotezele (care au o

Scanned with OKEN Scanner

eliberare mult mai mare de metale) pot duce la apariția diferitor tipuri de tumori, așa cum a fost raportat în câteva sute de cazuri.

Unele metale ridică semne de întrebare privind utilizarea lor la realizarea dispozitivelor medicale, unii specialişti fiind de părere că acestea ar trebui interzise cu desăvârşire în curând. Acestea sunt:

Beriliul, care se mai foloseşte în unele aliaje dentare

Nichelul, care este utilizat încă foarte mult, fiind prezent în oțelurile inoxidabile austenitice.

Un exemplu concludent este cel al clorurii de vanadiu care este extrem de toxică, în timp ce concentrații mici de vanadiu metalic par a nu avea efecte biologice marcante. Metale ca argintul sau zincul, în stare inițială, nu au efecte negative atunci când fac parte din aliaje. O eliberare de zinc în cantități mici poate chiar să fie favorabilă organismului uman.

O atenție sporită trebuie acordată oricărui biomaterial sau dispozitiv medical. Atât cele noi cât şi cele vechi trebuie supuse la studii continui pentru a evita potențialele reacții tisulare nefavorabile cât mai devreme posibil.

Influența biomaterialelor metalice asupra supraviețuirii celulare

Pulberile de metale pure: platină, staniu, indiu, aur sau paladiu au o comportare excelentă în mediul biologic chiar şi la concentrații înalte (400 µg/ml) şi dau o rată de supraviețuire celulară înaltă: 99-70%. Cromul, cuprul şi argintul au un efect citotoxic moderat cu o rată de 60-30%; în timp ce cobaltul, nichelul şi zincul induc rapid moartea celulelor aşa cum este sugerat şi de CL_{50} mică.

Scanned with OKEN Scanner

Rata de supravieţuire la concentraţii uzuale (mai mari) nu a putut fi obţinută deoarece moartea tuturor celulelor a avut loc la concentraţii cu mult mai mici.

Aliajele preţioase şi semipreţioase, bazate pe Pd, Ti şi cu oţel inoxidabil; au şi ele comportări biologice bune, cu o rată a supravieţuirii celulare de 98-70% la concentraţii mari. Cercetările efectuate asupra a două aliaje cu conţinut mare de argint subliniază efectul citotoxic al argintului pur. Aliajele cu Ni şi Cr (14%, respectiv 23%) induc un efect marcant citotoxic, iar amalgamul dentar produce moartea tuturor celulelor la concentraţii foarte mici. Compusul Al_2O_3 a fost adăugat acestor teste pentru a sublinia excelenta sa citocompatibilitate.

Influenţa biomaterialelor metalice asupra răspunsului inflamator

Celulele gigante multinucleare (abreviate "CGM") apar normal în culturi de macrofage prin fuziunea mai multor celule. Liniile celulare din culturi au, în general, un procent scăzut de celule binucleare sau multinucleare. CGM pot apare şi *in vivo* la persoanele cu tatuaje cu amalgam sau cu implante ortopedice. Ele sunt prezente constant în granuloamele din vecinătatea implantelor şi prezenţa lor e considerată a fi un răspuns inflamator specific.

Testele pentru reacţia inflamatorie constau în aprecierea numărului de CGM în culturile monostrat cu celule L_{132}. Aceste teste arată modificările morfologice ale celulelor, prin apariţia de CGM, care sunt corelate cu modificările funcţionale, ale fiziologiei normale a celulei.

Scanned with OKEN Scanner

Testul cu CGM a arătat citocompatibilitatea aproape perfectă a pulberilor de paladiu, aur şi titan şi a aliajelor lor, deoarece numărul de CGM a fost identic cu cel al culturilor de control. Culturile expuse la metale pure ca: nichelul, cobaltul, argintul sau la aliajele bogate în nichel sau la amalgamul dentar au produs un număr de 8 până la 10 ori mai multe CGM comparativ cu culturile de control. Efectul pro-inflamator al argintului a fost confirmat de aliajul $Ag_{32}Pd_{57}$. Oţelul inoxidabil nu a avut influenţă majoră pe supravieţuirea celulară şi a avut o potenţă inflamatorie comparabilă cu cea a cromului.

Oţeluri inoxidabile

Tipuri si compoziţii de oţeluri inoxidabile

Există trei categorii principale de oţel inoxidabil - feritic, martensitic şi austenic. Oţelurile feritice sunt magnetice şi au un conţinut scăzut de carbon şi conţin cromul ca element principal, în general în proporţie de 13% şi 17%. Oţelurile martensitice sunt magnetice având un conţinut tipic de 12% crom şi un conţinut mediu de carbon. Oţelurile austenice sunt non-magnetice şi pe lângă crom, în concentraţii tipice de 18%, conţin nichel care creşte rezistenţa la coroziune. Acestea sunt cele mai utilizate tipuri de oţeluri inoxidabile.

Denumirile oţelurilor

W.Nr.	EN	AST M	AFNOR	Type	C R	H R	Q P
1.4301	X5CrNi18-10	304	Z7CN18-09	Austenitic	X	X	X
1.4948	X6CrNi18-10	304 H		Austenitic	X	X	X
1.4306	X2CrNi19-11	304 L	Z3CN18-10	Austenitic	X	X	X
1.430	X2CrNi18-9			Austenitic	X	X	X

Scanned with OKEN Scanner

7							
1.4310	X10CrNi18-8	301	Z11CN17-08	Austenitic	X		
1.4541	X6CrNiTi18-10	321	Z6CNT18-10	Austenitic	X	X	X
1.4878	X8CrNiTi18-10	321 H		Austenitic	X	X	X
1.4550	X6CrNiNb18-10	347		Austenitic	X	X	X
1.4401	X5CrNiMo17-12-2	316	Z7CND17-11-02	Austenitic	X	X	X
1.4919	X5CrNiMo17-13	316 H		Austenitic	X	X	X
1.4404	X2CrNiMo17-12-2	316 L	Z3CND17-11-02	Austenitic	X	X	X
1.4432	X2CrNiMo17-12-3			Austenitic	X	X	X
1.4435	X2CrNiMo18-14-3			Austenitic	X	X	X
1.4436	X3CrNiMo17-13-3			Austenitic	X	X	X
1.4571	X6CrNiMoTi17-12-2	316 Ti	Z6CNDT17-12	Austenitic	X	X	X
1.4580	X6CrNiMoNb17-12-2	316 Cb		Austenitic			X
1.4828	X15CrNiSi20-12	309	Z17CNS20-12	Austenitic	X	X	X
1.4845	X12CrNi25-21	310 S		Austenitic		X	X
1.4841	X15CrNiSi25-20		Z15CNS25-20	Austenitic			X
1.4311	X2CrNiN18-10			Austenitic	X	X	X
1.4406	X2CrNiMoN17-11-2			Austenitic	X	X	X
1.4016	X6Cr17	430		Ferritic	X	X	
1.4510	X3CrTi17	430Ti		Ferritic	X	X	
1.4006	X12Cr13	410		Martensitic	X	X	
1.4021	X20Cr13	420		Martensitic	X	X	
1.4028	X30Cr13	420		Martensitic	X	X	

Scanned with OKEN Scanner

Compoziție chimică

Steel designation		Percentage by mass				
Name	Number	C	Cr	Ni	Mo	Other
X5CrNi18-10	1.4301	0,05	18	10		
X2CrNi19-11	1.4306	0,02	19	11		
X10CrNi18-8	1.4310	0,10	18	8		
X2CrNiN18-10	1.4311	0,02	18	10		N alloyed
X5CrNiMo17-12-2	1.4401	0,05	17	12	2	
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	0,02	17	12	2	
X2CrNiMoN17-11-2	1.4406	0,02	17	11	2	N alloyed
X2CrNiMo17-12-3	1.4432	0,02	17	12	3	
X2CrNiMo18-14-3	1.4435	0,02	18	14	3	
X3CrNiMo17-13-3	1.4436	0,03	17	13	3	
X6CrNiTi18-10	1.4541	0,06	18	10		Ti alloyed
X6CrNiNb18-10	1.4550	0,06	18	10		Nb alloyed
X6CrNiMoTi17-12-2	1.4571	0,06	17	12	2	Ti alloyed
X6CrNiMoNb17-12-2	1.4580	0,06	17	12	2	Nb alloyed
X15CrNiSi20-12	1.4828	0,15	20	12		Si alloyed
X15CrNiSi25-20	1.4841	0,15	25	20		Si alloyed
X12CrNi25-21	1.4845	0,12	25	21		
X8CrNiTi18-10	1.4878	0,10	18	9		
X5CrNiMo17-13	1.4919	0,10	17	12	2	
X6Cr17	1.4016	0,06	17			
X3CrTi17	1.4510	0,03	17			Ti alloyed
X12Cr13	1.4006	0,12	13			
X20Cr13	1.4021	0,20	13			
X30Cr13	1.4028	0,30	13			

Proprietățile materialelor metalice

Valorificarea superioară a materialelor metalice, corelată cu alegerea rațională a lor, în funcție de scopul urmărit, impune cunoașterea proprietăților, structurii, compoziției lor și relația științifică dmtre acestea.

Criteriul fundamental în alegerea și utilizarea materialelor metalice este cel al proprietăților lor.

Scanned with OKEN Scanner

Materialele metalice se deosebesc între ele prin proprietăţi imprimate de natura lor, compoziţia chimică, structura şi modul de prelucrare.

Materialele metalice sunt corpuri cristaline şi la nivel de monocristal prezintă anizotropie, adică valorile proprietăţilor sunt diferite in funcţie de direcţia de măsurare, dar, în general, fiind policristaline, caracterul proprietăţilor lor este cvasiizotrop.

Criteriile de clasificare ale proprietăţilor sunt multiple, însă în mod obişnuit există două criterii de clasificare.

A) ***După natura lor,*** pot fi: intrinseci (fizice, chimice şi mecanice) şi de utilizare (tehnologice şi de exploatare).

B) După sensibilitatea faţă de structură, pot fi: insensibile la defecte structurale (conductibilitatea electrică şi termică, dia şi paramagnetismul, temperatura de fuziune şi de fierbere, elasticitatea, rigiditatea etc.) şi sensibile structural (forţa coercitivă, rezistenţa la rupere, plasticitatea, fragilitatea, duritatea, fluajul, tenacitatea etc.).

Proprietăţile intrinseci sunt cele legate direct de materialele metalice (natura, compoziţia şi structura lor), independente de locul şi modul de utilizare. Proprietăţile de utilizare sunt proprietăţile care determină modul de comportare a materialelor metalice în timpul prelucrării şi exploatării lor.

Proprietăţile insensibile structural sunt cele a căror natură poate fi explicată folosindu-se noţiunea de reţea cristalină ideală; ele au aceeaşi valoare indiferent de densitatea defectelor reticulare prezente în cristal.

Proprietăţile sensibile structural sunt cele ale căror natură şi valoare depind de densitatea

Scanned with OKEN Scanner

imperfecțiunilor (defecte) reticulare, deci natura lor nu poate fi explicată decât folosindu-se noțiunea de cristal real. Toate proprietățile atât cele sensibile, cât şi cele insensibile la defecte reticulare pot fi modificate valoric, prin modificarea structurii cristaline, micro şi macroscopice a materialelor metalice.

În general, proprietățile materialelor metalice se clasifică în: fizice, chimice, mecanice, tehnologice şi de exploatare.

Proprietăți fizice

Sunt cele care stabilesc comportarea materialelor metalice sub acțiunea unor fenomene fizice: gravitație, câmp termic, electric, magnetic, luminos etc. Ele au importanță deosebită la alegerea şi utilizarea materialelor metalice în domeniile speciale: electrotehnică, electronică, aerospațial, nuclear etc. Ele determină comportarea materialelor metalice la turnare, deformare plastică (în special în etapa de încălzire), tratamente termice şi termochimice.

a) Densitatea reprezintă masa unității de volum a unui corp omogen, măsurată în kg/m^3 (g/cm^3).

Pentru metale, densitatea variază cu temperatura, iar pentru aliaje, variază atât cu temperatura, cât şi cu compoziția chimică. De exemplu, pentru oțeluri care conțin 0,1 ... 1,3 %C, densitatea este:

$$\gamma = 7{,}871 - 0{,}32 \cdot T - 0{,}025 \cdot C,$$ *unde:*

T este temperatura în °C, iar C este conținutul de carbon în procente de masă.

Cel mai uşor material este litiul (y = 0,534 g/cm^3), iar cele mai grele metale sunt iridiul şi osmiul (y = 22,5 respectiv 22,6 g/cm'), urmate în

Scanned with OKEN Scanner

ordine descrescătoare de Pt (21,45), Re (20,5), Au (19,32), W(19,30), V (18,7) etc.

b) Temperatura de fuziune este temperatura la care un metal pur trece din starea de agregare solidă în stare lichidă.

Este o constantă fizică, spre deosebire de temperatura de solidificare, care depinde de suprarăcire, fiind cu atât mai scăzută, pentru unul şi acelaşi metal, cu cât viteza de răcire este mai mare. Aliajele metalice, cu excepţia eutecticelor şi compuşilor chimici, se topesc într-un interval de temperaturi. Cel mai uşor fuzibil metal este Hg (-38,87 °C) şi cel mai greu fuzibil este W (3410 °C).

c) Căldura specifică este cantitatea de căldură necesară creşterii temperaturii masei de 1 kg cu 1°C. Se măsoară în cal/g°C sau J/kg • K.

Este dată de relaţia $C_p == \Delta Q/\Delta T$, în care ΔQ este cantitatea de căldură furnizată masei de 1 kg, iar ΔT este saltul de temperatură (la presiune constantă). Căldura specifică a metalelor cu greutate atomică mare este mai mică (de exemplu, uraniul are Cp= 109,3 J/kg • K, iar litiul are Cp=4171,6J/kg.K.

d) Conductibilitatea termică este proprietatea materialelor metalice de a conduce şi transmite căldura cu ajutorul electronilor liberi (gaz electronic). Se măsoară în cal/cnr°C sau W/m.K. Practic, este independentă de temperatură, deoarece cu creşterea temperaturii creşte energia termică a electronilor liberi, dar accelerarea lor va fi frânată de creşterea dezordinei reţelei de ioni din metal, dată de creşterea amplitudinii de vibraţie a ionilor. S-a constatat totuşi scăderea conductivităţii termice cu temperatura, excepţie făcând oţelurile bogat aliate cu crom, nichel şi mangan.

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de conductivitate termică este dat de relaţia:

$$\lambda = -dQ \bullet \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)^{-1} \bullet \frac{1}{dS} \bullet \frac{1}{dt}$$

- în care dQ este cantitatea de căldură care trece prin suprafaţa dS în timpul *dt,* la un gradient de temperatură $\partial T / \partial X$ pe direcţia X de transmitere a căldurii.

Cu cât coeficientul de conductivitate termică este mai mare, cu atât transmiterea căldurii se face mai rapid. Această transmitere nu poate fi instantanee, deoarece este frânată de căldură şi densitate (cu cât produsul Cp •y este mai mare, cu atât căldura se va transmite mai greu). Astfel, viteza de uniformizare a temperaturii într-un corp la încălzirea sau răcirea lui este dată de difuzivitatea termică:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \gamma} \quad [m^2/h]$$

Cea mai mică conductivitate o au bismutul şi mercurul cu 0,02 cal/cm°C, iar cea mai mare o are argintul, cu 1,0 cal/cm°C, urmat în ordine descrescătoare de Cu (0,94), Al (0,53), W (0,48), Mg şi Be (0,38) etc.

e) ***Căldura latentă de topire*** este cantitatea de căldură necesară pentru topirea masei de 1 kg, măsurată in J/kg sau cal/g. Ea este aceeaşi cu căldura latentă de solidificare, fiind necesară pentru distrugerea, respectiv, refacerea aspectului cristalin al metalelor (trecerea de la ordinea îndepărtată la ordinea apropiată şi invers).

Cea mai mare căldură latentă de topire o are siliciul (395,6 cal/g), iar cea mai mică o are mercurul (2,8 cal/g).

Scanned with OKEN Scanner

f) Dilatarea termică este proprietatea materialelor metalice de a-şi modifica (mări) dimensiunile la variaţia (creşterea) temperaturii. Este inversul contracţiei şi se exprimă în grd'. Dilatarea liniară se exprimă cu relaţia:

$l = l_0(1+\alpha.\Delta T)$, în care l este lungimea finală, când temperatura a crescut cu ΔT, l_0 este lungimea iniţială, iar α este coeficientul de dilatare liniară. Dintre metale, cel mai mic coeficient îl are wolframul ($2{,}4.10^{-6}C^{-1}$), iar cel mai mare îl are cesiul ($98 \cdot 10^{-6}\ C^{-1}$). Aliajul metalic cu cel mai mic coeficient de dilatare (de 8 ori mai mic decât fierul) este Invarul (36%Ni+64%Fe) cu $1{,}4 \cdot 10^{-6}\ °C^{-1}$.

g) Conductibilitatea electrică este proprietatea materialelor metalice de a conduce curentul electric prin intermediul electronilor liberi. Se caracterizează prin mărimea denumită conductivitate electrică $\sigma = l/R \cdot S$, $m^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ($m/\Omega.mm^2$), unde l este lungimea conductorului; S - secţiunea lui, iar *R* - rezistenţa electrică. Conductivitatea electrică este inversul rezistivităţii $\rho \times \sigma = 1$, ea scade continuu cu creşterea temperaturii, cauza fiind frânarea deplasării electronilor liberi prin ciocnirea lor de ionii din reţeaua cristalină, tot mai dezordonată la temperaturi tot mai mari. La scăderea temperaturii, conductivitatea electrică creşte, putând apărea supraconductibilitatea ($\rho \approx 0$) în preajma lui 0 K la unele metale (plumb). La aceste temperaturi, vibraţia ionilor din reţeaua cristalină este foarte mică, iar electronii liberi se pot deplasa practic fără a fi frânaţi. Metalele au întotdeauna conductivitatea electrică mai mare decât aliajele metalice, care în general sunt rezistoare. Alierea şi ecruisarea micşorează întotdeauna conductivitatea electrică. Valoarea coeficientului de temperatură al

Scanned with OKEN Scanner

rezistivității, $\alpha = \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{d\rho}{dT}$, împarte materialele în general în conductoare ($\alpha > 0$) şi dielectrici ($\alpha < 0$). La temperatura ambiantă, cele mai bune conductoare electrice sunt: Ag (63,0 $m/\Omega \cdot mm^2$), Cu (60,0), Au (45,7), Al (37,6), iar cele mai slabe sunt: Si (10^{13}), Sn (0,16), Mn(0,54), Hg (1,06) etc.

h) ***Magnetismul*** este proprietatea materialelor metalice de a prezenta însuşiri magnetice. Provine din mişcarea orbitală a electronilor în jurul nucleelor, când formează de fapt circuite electrice care, potrivit legii lui Lentz, creează câmpuri magnetice. Materialele metalice se caracterizează, din punct de vedere magnetic, prin două mărimi:

- permeabilitatea magnetică sau constanta de inducție, exprimată prin relația:

$$\mu_0 = \frac{B - 4\pi I}{H} \text{ (gaus/oersted)}$$

- în care B este inducția magnetică; I - intensitatea de magnetizare; H - intensitatea câmpului magnetic;

- susceptibilitatea magnetică, exprimată prin relația:

$$K = \frac{I}{\mu_0 \cdot H} = \frac{B - \mu_0 \cdot H}{\mu_0 \cdot H} = \mu_0 - 1$$

Materialele care au susceptibilitatea negativă ($K=10^{-6}$ Gs/Oe) sau permeabilitatea subunitară ($M_0 < 1$) sunt diamagnetice (zincul, cuprul, rubidiul, bismutul, argintul etc.); ele dispersează liniile de forță magnetică, nu se magnetizează şi sunt respinse de câmpul magnetic.

Materialele care au susceptibilitatea pozitivă şi mică ($K=10^{-2}...10^{-6}$ Gs/Oe) şi permeabilitatea unitară sau puțin supraunitară ($M_0 > 1$) sunt

Scanned with OKEN Scanner

paramagnetice (aluminiul, manganul, cromul, wolframul, titanul, molibdenul, vanadiul, niobiul, cesiul), ele conduc liniile de forţă magnetică mai bine decât vidul şi sunt puţin atrase de câmpul magnetic. Materialele care au susceptibilitatea pozitivă şi mare ($K=(10...10^5)Gs/Oe$) şi permeabilitatea foarte mare ($u \gg 1$) sumt feromagnetice (fierul, nichelul, cobaltul, gadoliniul); ele se magnetizează uşor, până la saturaţie, în câmpuri magnetice slabe, fiind puternic atrase de acestea. Aceste materiale prin încalzire la anumite temperaturi (puncte Curie) devin paramagnetice (770°C - Fe; 372°C - Ni; 1131°C - Co). Aliajul Heusler este feromagnetic deşi este compus din metale para şi diamagnetice, cum sunt manganul, aluminiul şi cuprul. Permeabilitatea magnetică cea mai mare o are permalloyul (75% Ni, 25% Fe) 100 000 Gs/Oe; nichelul şi oţelul cu siliciu au 10 000 Gs/Oe, iar fierul are 5 000 Gs/Oe.

i) ***Forţa termoelectromotoare*** este caracteristica a două metale, aliaje sau semiconductoare diferite, sub formă de fire sudate la un capăt (punctul cald), de a da naştere unei tensiuni electrice în circuitul deschis sau unui curent electric în circuitul închis, adică de a transforma energia calorică în energie electrică (efect Seebeck). Stă la baza construirii termocuplurilor (traductoare temperatură - tensiune electrică).

j) ***Coloraţia*** reprezintă capacitatea materialelor metalice de a absorbi şi de a reflecta selectiv lungimile de undă din spectrul vizibil. Lungimea de undă reflectată va da culoarea (cuprul - roşu, alama, bronzul, aurul - galbene). Majoritatea metalelor şi aliajelor metalice reflectă

Scanned with OKEN Scanner

aproape întregul spectru luminos, iar culoarea lor este albă sau gri (argintul, zincul, stibiul, plumbul, staniul, oțelul, fonta).

k) Luciul metalic exprimă capacitatea materialelor metalice cu suprafețe lustruite şi curate de a reflecta imagini ca în oglindă. Proprietatea este legată de caracterul opac al materialelor metalice; luciul metalic se estompează sau dispare în timp datorită oxidării. Materialele metalice cu cel mai bun luciu sunt: aurul, argintul,. staniul, aluminiul, nichelul, cuprul, cromul, plumbul, alama, bronzul etc.; fără luciu este fonta cenuşie.

Proprietăți chimice

Sunt cele care stabilesc comportarea materialelor metalice sub acțiunea agenților atmosferici, chimici, electrochimici şi la temperaturi înalte. Au o mare importanță în alegerea şi utilizarea materialelor metalice, în industria chimică, alimentară, medicală, nucleară şi aerospațială.

Majoritatea materialelor metalice sunt instabile termodinamic față de oxigen, apă, soluții de acizi, baze şi săruri. Proprietățile chimice sunt: rezistența la coroziune şi refractaritatea.

***a) Rezistența la* coroziune,** sau stabilitatea chimică, este proprietatea materialelor metalice de a se opune acțiunii distructive a agenților atmosferici şi chimici, denumită coroziune.

Când mediul corosiv este un electrolit (mediu cu ioni disociați capabili să primească ioni de metal), coroziunea este un proces electrochimic. Coroziunea se manifestă prin reducerea în greutate, modificarea structurii, compoziției chimice, dimensiunilor, culorii suprafeței şi proprietătilor

Scanned with OKEN Scanner

fizice, mecanice şi tehnologice ale materialelor metalice.

Practic toate materialele metalice în prezenţa oxigenului se oxidează, însă rezistenţa lor la oxidare şi la coroziune depinde de calităţile peliculei de oxizi formată la suprafaţă. Când pelicula de oxizi este compactă, subţire şi aderentă la masa metalului, aceasta izolează metalul de agentul corosiv, iar rezistenţa la coroziune a acestuia este mare (cazul platinei, iridiului, aurului, cuprului, argintului, wolframului, zincului, plumbului, nichelului, cromului, molibdenului, titanului etc., care în mod natural nu corodează). Fenomenul se numeşte pasivizarea metalelor. Când pelicula de oxizi este poroasă şi neaderentă la masa materialului, aceasta permite contactul permanent dintre material şi agentul chimic, iar fenomenul de coroziune continuă până la distrugerea completă a materialului, cum este cazul fierului şi aliajelor obişnuite ale acestuia cu carbonul - oţelurile şi fontele.

Rezistenţa la coroziune se apreciază prin viteza de corodare $\mathbf{V_{cor} = \Delta m/S*t}$, [g/m^{2}s] sau prin penetraţia $p = V_{cor}/\rho$, [mm/s], unde Δm este pierderea de masă; S - suprafaţa; t - timpul; ρ - densitatea.

Un metal are o rezistenţă la coroziune electrochimică în contact cu un electrolit (chiar aer atmosferic) cu atât mai mare cu cât potenţialul electrochimic este mai accentuat pozitiv (îndepărtat) faţă de un alt metal electronegativ sau tot electropozitiv, cu care va forma macro sau micro elemente galvanice locale. Acelaşi fenomen apare şi la aliajele metalice heterogene din punct de vedere structural (polifazice) sau mecanic (ecruisate, călite, sudate) în contact cu un electrolit.

Scanned with OKEN Scanner

Coroziunea poate fi micşorată prin evitarea contactului metal electropozitiv - metal electronegativ (de exemplu, aluminiul lângă cupru sau oţel aliat, bronzul lângă oţel etc.), prin aliere (de exemplu, oţelurile aliate cu peste 12% Cr, 5-25% Ni, aliate cu molibden, cupru etc., aliajele de Cu-Al, Cu-Be, Cu-Zn etc.) sau prin protecţie anticorosivă: galvanizare, metalizare, placare, tratamente termochimice, vopsire, lăcuire etc.

.

b) Refractaritatea sau stabilitatea chimică la cald este proprietatea complexă a metalelor şi aliajelor de a-şi păstra rezistenţa mecanică, în special fluajul, de a nu se oxida puternic (formând tunder sau arsură) şi de a nu creşte inacceptabil în volum în condiţii de temperaturi înalte. Pentru aceasta, este necesar ca în masa materialelor metalice să nu se producă transformări secundare care pot micşora rezistenţa mecanică. Şi de asemenea pot forma pelicule subţiri continue, compacte şi aderente de oxizi pe suprafaţa lor (cum este cazul wolframului, tantalului, titanului, molibdenului, nichelului, oţelurilor şi fontelor aliate cu crom, aluminiul, siliciul, cobaltul, nichelul, molibdenul). Aceste materiale metalice se numesc refractare sau termostabile, ele sunt caracterizate prin fluaj mare şi rezistenţă de durată la temperaturi înalte.

Proprietăţi mecanice

Aceste proprietăţi determină comportarea materialelor metalice la acţiunea solicitărilor mecanice statice şi dinamice de întindere, compresiune, încovoiere, forfecare, răsucire, penetrare etc.

Scanned with OKEN Scanner

Din punctul de vedere al alegerii şi utilizării materialelor metalice pentru industria construcţiilor metalice şi cea constructoare de maşini, instalaţii, echipamente şi utilaje, aceste proprietăţi au rol preponderent, întrucât ele determină comportarea materialelor metalice în procesele de prelucrare şi mai ales în exploatare.

Aceste proprietăţi sunt: rezistenţa mecanică, elasţicitatea, plasticitatea, tenacitatea, duritatea, ecruisarea, fragilitatea, curgerea, fluajul, rezilienţa, rezistenţa la oboseală, relaxarea plastică şi revenirea elastică.

a) Rezistenţa mecanică reprezintă proprietatea materialelor metalice de a se opune deformării şi ruperii sub acţiunea unor solicitări (forţe) interne sau externe. Rezistenţa la rupere este cea mai importantă proprietate a materialelor mecanice, fiind definită ca tensiunea care corespunde valorii maxime a sarcinii (forţei) pentru care, capacitatea de deformare se epuizează şi materialele se rup şi este dată de relaţia:

$R_m=F_{max}/S_0$ [MPa(daN/mm^2)]

- în care: F_{max} este forţa maximă şi S_0 – secţiunea iniţială a epruvetei.

Sub acţiunea solicitărilor exterioare, în masa corpurilor metalice, iau naştere tensiuni (eforturi) care se opun deformării şi ruperii.

Totalitatea acestor tensiuni care acţionează pe unitatea de suprafaţă se numeşte efort unitar $\sigma = F/S$. Efortul unitar într-o suprafaţă a cărei normală face unghiul θ cu direcţia solicitării F se va descompune în două componente: una normală $\sigma_n = \sigma \cdot \cos\theta$ şi una tangenţială cuprinsă în suprafaţă $\tau = (\sigma/2)\cdot \sin 2\theta$. Sub acţiunea solicitărilor externe (forţe de tracţiune, compresiune, răsucire etc.) Sau interne (tensiuni

Scanned with OKEN Scanner

remanente de la tratamentele termice, de la deformările la rece etc.), materialele metalice se deformează şi în final se rup. Deformaţiile specifice pot fi liniare (modificarea lungimii corpurilor): $\varepsilon = \Delta L/L_i$ unde $\Delta L = L_f - L_i$ în care L_f şi L, fiind lungimile finală şi iniţială ale corpului) şi unghiulare (modificarea unghiurilor drepte dintre diferitele elemente liniare ale corpului): $\gamma=(90-\theta)/90$ unde θ este unghiul după deformare). Deformaţiile liniare şi unghiulare pot fi elastice şi plastice. Comportarea unei epruvete asupra căreia acţionează axial o forţă statică (F) este dată de curba caracteristică tensiune-deformaţie, care pentru un material plastic (oţel recopt) are forma prezentată în figura 2.1.

Porţiunea Oe exprimă comportarea elastică, şi este zona în care când deformaţia are caracter nepermanent şi în care acţionează legea lui Hooke: $\sigma = E.\varepsilon$. Pe porţiunea de pe curba eA, deformaţia are caracter permanent, fiind plastică. Până la punctul *r,* deformaţia este uniformă pe secţiunea epruvetei, iar după punctul r, deformaţia devine neuniformă, epruveta gâtuindu-se până când se rupe în punctul A. Trecerea de la deformaţia elastică la cea plastică, are loc treptat pe porţiunea ec, unde se produce o deformaţie remanentă de 0,2%, corespunzătoare limitei de curgere.

Scanned with OKEN Scanner

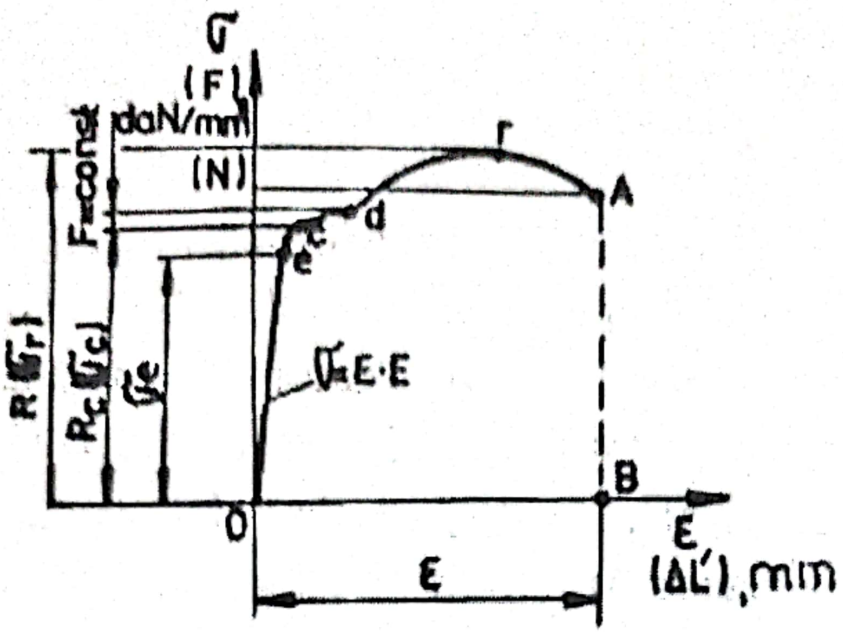
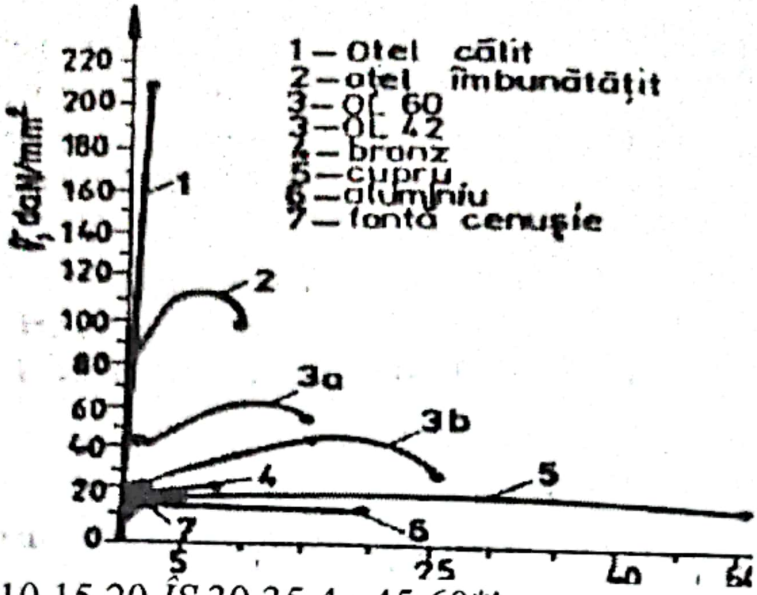


Fig.2.1 Curba caracteristică materialelor plastice

Curbele caracteristice tensiune-deformație pentru câteva materiale metalice sunt diferite şi sunt date în figura 2.2.

Materialele metalice datorită defectelor reticulare şi structurale au o rezistență la rupere reală de $10^2 \ldots 10^3$ ori mai mică decât rezistența teoretică. Considerând o rețea metalică cristalină ideală, în care ionii au sarcina electrică e = $5 \cdot 10^{10}$u.e.s. şi sunt situați pe distanța r = 2.10^{-3} cm, şi asupra căreia acționează o forță de tracțiune *F*, între ioni va lua naştere o forță de interacțiune care se opune ruperii: $F = e^2/r^2$. Fiecare ion ocupă o suprafață aproximativ egală cu r^2, deci forța exercitată de ioni pe unitatea de suprafață va fi: $\sigma_{teor} = \frac{F}{S} = \frac{e^2}{r^2} \cdot \frac{1}{r^2} \cong 10$ daN/mm^2

Scanned with OKEN Scanner



10 15 20 *IS* 30 35 4o 45 60*'e

Fig.2.2. Curbe caracteristice de tracţiune pentru diverse materialeÎn realitate, rezistenţa la rupere are valori de ordinul $10...10^2$ daN/mm^2. Diferenţa se explică prin faptul că, defectele reticulare şi structurale determină ca nu toţi atomii din secţiunea de mpere să participe şi să se opună ruperii. Acest lucru este dovedit experimental. Măsurând rezistenţa la rupere a fibrelor metalice în a căror secţiune foarte mică sunt puţin defecte, se obţin valori foarte mari ale rezistenţei la mpere, comparativ cu acelaşi material, dar cu secţiune mare.

b) Elasticitatea este proprietatea materialelor metalice de a se deforma sub acţiunea solicitărilor inteme şi exteme şi de a reveni la forma şi dimensiunile iniţiale după eliminarea solicitărilor.

Limita elastică este tensiunea corespunzătoare unei deformaţii specifice permanente foarte mici de 0,001...0,03% (pentru oţeluri 0,01%). În cadrul limitei elastice, se consideră proporţionalitatea dintre efort - deformaţie dată de legea lui Hooke $\sigma = E.\varepsilon$ respectiv $\tau = G.\gamma$, unde E şi G sunt modulele de elasticitate longitudinal (Young) şi transversal, iar

Scanned with OKEN Scanner

ε şi γ sunt deformaţiile liniară (alungire), respectiv unghiulară (lunecare) specifice. Pe lângă constantele E şi G, ce caracterizează elasticitatea unui material, mai există constanta ν - coeficientul lui Poisson (de contracţie transversală), dat de raportul dintre deformaţia în direcţie transversală şi cea în direcţie longitudinală, legate între ele prin relaţia: $G=E/[2(1+\nu)]$.

Pentru majoritatea materialelor metalice policristaline, $\nu = 0{,}33$.

Modulul de elasticitate longitudinal E caracterizează forţele de legătură interatomice, fiind o măsura a forţei necesare pentru deplasarea atomilor unul în raport cu celălalt. El este puţin influenţat de factorii structurali şi este o măsură a rigidităţii materialelor metalice (proprietatea de a se opune deformaţiilor elastice). Cel mai rigid metal este cesiul cu E = 56 000 daN/mm^2, apoi wolframul cu E = 42 000 daN/mm^2, iar cel mai puţin rigid este plumbul cu E = 1 800 daN/mm^2. Aliajul dur sintetizat (94% WC şi 6% Co) are E = 70 000 daN/mm^2, iar oţelurile au E = 21 000 daN/mm^2.

Un material metalic se apreciază din punct de vedere elastic nu numai după valoarea modulului de elasticitate ci şi după capacitatea de a absorbi energie pe unitatea de volum necesară pentru a deforma elastic materialul de la tensiunea zero la limita de curgere:

$$U_e=\sigma_c \cdot \varepsilon/2= \sigma_c^2/(2E)$$

Deci, un material pentru a putea suferi o deformaţie elastică mare (materiale pentru arcuri), trebuie să aibă limita de curgere mare şi modulul de elasticitate mic.

Călirea urmată de revenire medie şi ecruisare în cazul, oţelurilor au tocmai acest rol.

Scanned with OKEN Scanner

Anelasticitatea sau neelasticitatea este proprietatea de a prezenta abateri de la elasticitatea perfectă şi este influenţată de frecarea internă, fiind datorată difuziei termice, difuziei atomice, relaxării tensiunilor la limitele dintre grăunţi, interacţiunii magnetice etc.

c) Plasticitatea este proprietatea materialelor metalice de a se deforma la volum constant fără producere de fisuri. Se caracterizează prin alungirea la rupere $A_n = \varepsilon.100\%$ (ε - factor dimensional, care pentru epruvete de tracţiune uzuale este dat de raportul L/d şi gâtuirea la rupere $Z = \Psi.100\%$, unde Ψ este gâtuirea specifică; $\Psi = \Delta S/S_i = (S_i-S_f)/S_i$, ($S_i$ şi S_f -secţiunea iniţială şi finală a epruvetei).

În domeniul deformării plastice, până la apariţia gâtuirii (punctul r, fig.2.1), curbele reale tensiune - deformaţie sunt date de relaţia:

$$\sigma = K.\varepsilon^n,$$

în care K este coeficientul de rezistenţă şi n - coeficientul de ecruisare. Foarte plastice sunt: plumbul, cuprul, aluminiul, aurul, argintul, nichelul, fierul, oţelul moale, alama şi bronzurile monofazice etc., toate fiind materiale cristalizate în sistemul c.f.c.

Superplasticltatea unor materiale metalice este capacitatea acestora de a se deforma plastic foarte mult şi uniform fără să se rupă. Aceste materiale prezintă alungiri mai mari de 2000%, deformându-se la tensiuni mici, fără a se ecruisa. Materialele superplastice prezintă sensibilitate mare la viteza de deformare. Între limita de curgere şi viteza de deformare $d\varepsilon/dt$ există relaţia:

$$\sigma_c = K(d\varepsilon/dt)^m$$

în care K este o constantă, iar m este coeficientul de sensibilitate la viteza de deformare,

Scanned with OKEN Scanner

care pentru materialele plastice este de 0,2...0,3, iar pentru cele superplastice este de 0,6...0,9.

Superplasticitatea se întâlneşte la aliajele metalice care îndeplinesc una din condiţiile: conţin grăunţi foarte mici (sub 0,01 mm), acestea sunt superplastice la viteze mici de deformare $10^{-3}S^{-1}$ şi la temperaturi mari (0,7...0,8).T [K]; au transformări cu difuzie în stare solidă; acestea sunt superplastice imediat sub temperatura de transformare; au transformare martensitică şi sunt superplastice chiar în timpul transformării. Superplastice sunt următoarele materiale metalice:

- Zn-Al cu 22% Al, la 200...260°C, cu 0,001...0,002 mm mărimea grăuntelui şi coeficientul de sensibilitate m = 0,5;
- Al-Cu cu 33% Cu la 440...500°C, cu 0,001...0,002 mm mărimca grăuntelui şi *m* = 0,9;
- aliajele complexe de Al cu 1,2...1,9% Cu; 1,9...2,6% Mg; 5,2...6,2% Zn; max. 0,06% Mn; max. 0,1% Si şi max. 0,12% Fe.
- aliajele de titan cu 5,6...6,5% Al; 3,5...4,5% V; max. 0.3% Fe; max. 0,2% 0,; max. 0,8% C; max. 0,05% Ni; max. 0,015% H;.

d) Tenacitatea este proprietatea materialelor metalice de a absorbi energie prin deformare plastică, adică de a se deforma mult înainte de rupere. Implică atât rezistenţă mecanică, cât şi plasticitate. Tenacitatea poate fi statică, fiind egală cu suprafaţa de sub curba tensiune-deformaţie (folosită puţin în practică) şi dinamică, obţinută prin încercarea de rezilienţă (încovoiere prin şoc pe epruvete cu crestătură). Tenace sunt: cuprul, aluminiul, oţelul moale, alamele şi bronzurile bifazice etc.

e) Fragilitatea este proprietatea materialelor metalice de a se rupe brusc sub acţiunea

Scanned with OKEN Scanner

solicitărilor, fără a suferi în prealabil deformații plastice.

Fragilitatea este o caracteristică relativă, ea fiind funcție de temperatura la care are loc solicitarea. Astfel, sunt materialele fragile la temperatura ambiantă și plastice la temperaturi înalte (wolframul, oțelul dur, alamele și bronzurile bifazice etc). În general, sunt fragile materialele cu duritate mare și rezilienţă mică (fonta albă și cenușie, oțelurile călite, siluminurile etc.). Materialele fragile nu prezintă fenomenul de curgere și nici de gâtuire.

f) ***Rezilienţa*** caracterizează comportarea materialelor metalice la sarcini încovoietoare dinamice (aplicate prin șoc) fiind dată de relația:

KCU = L/A, [J/cm^2], în care L este lucrul mecanic necesar ruperii dintr-o singură lovitură a unei epruvete cu crestătură în forma de U, iar A este secțiunea epruvetei în dreptul crestăturii. Dacă crestătura este sub formă de V, rezilienţa se notează cu KCV. Rezilienţa este o măsură a tenacității și fragilității materialelor metalice; o rezilienţă mică înseamnă material fragil, iar mare înseamnă material tenace. Prezintă importanță deosebită în special pentru materialele metalice utilizate la temperaturi ambiante și scăzute.

g) ***Curgerea plastică*** este proprietatea materialelor metalice de a se deforma plastic continuu sub acțiunea unei sarcini constante (porțiunea *cd* a curbei tensiune - deformație, fig. 2.1).

Curgere plastică prezintă toate materialele tenace.

h) Fluajul, numit și curgere lentă, este proprietatea materialelor metalice de a se deforma lent, continuu și progresiv în timp, sub acțiunea

Scanned with OKEN Scanner

unei sarcini constante. Fluajul se accentuează cu creşterea temperaturii. Limita tehnică de fluaj este tensiunea constantă maximă pentru care la temperatura de lucru (peste 450...500°C), după timpul *t*, nu se depăşeşte o anumită deformaţie specifică e, iar rezistenţa la rupere la fluaj (rezistenţa de durată) este tensiunea maximă constantă care la temperaturi de peste 500°C provoacă ruperea după un timp dat (10^3...10^5h).

Timpul de acţiune al sarcinii asupra deformării plastice are o influenţă neglijabilă când $T_u < 0{,}4T_f$ pentru metale pure şi $T_u = 0{,}5T$, pentru aliaje metalice (T_u şi T_f sunt temperaturile de utilizare şi topire) şi devine foarte important când temperatura de utilizare depăşeşte temperatura de recristalizare ($T_u > T_{rec}$). Deformarea plastică lentă şi progresivă la fluaj are loc fie prin deplasarea dislocaţiilor şi vacanţelor, fie prin creşterea limitelor dintre grăunţi şi formarea de microfisuri. Fluajul este proprietatea de bază a materialelor metalice termostabile şi refractare.

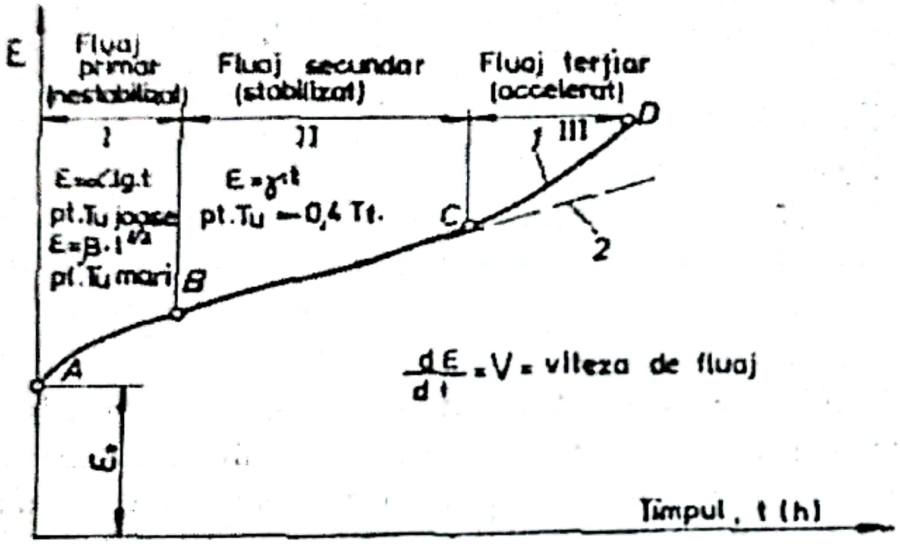
Curba teoretică de fluaj $\varepsilon = f(t)$, sub sarcină constantă (1) şi sub tensiune constantă (2), este dată în figura 2.3. Porţiunea *AB* corespunde fluajului tranzitoriu, poiţiunea *BC*, fluajului stabilizat cu viteză de fluaj constantă, *CD*, fluajului accelerat.

În punctul *D*, are loc ruperea epruvetei prin gâtuire. Forma curbei de fluaj depinde de temperatura şi de sarcina sau tensiunea de încercare; cu cât acestea sunt mai mari, cu atât apare mai devreme fluajul accelerat şi invers. La temperaturi scăzute $T_u < (0{,}4...0{,}5)T_f$ când difuzia este neglijabilă şi fluajul este numai tranzitoriu, fiind fluaj logaritmic $\varepsilon = \alpha \cdot \lg t$. La temperaturi de utilizare mai înalte, poate avea loc fluajul

Scanned with OKEN Scanner

tranzitoriu (nestabilizat). Acesta este exponeţial $\varepsilon = \beta \cdot t^{1/3}$ şi este urmat întotdeauna de fluajul stabilizat ($\varepsilon = \gamma . t$) şi accelerat (α, β şi y sunt constante). La temperaturi înalte, procesele sunt controlate de difuzie şi fluajul este vâscos. La fluaj sub tensiune constantă (2), nu apare evident fluajul terţiar (accelerat).

Fig. 2.3. Curba teoretică la fluaj.



i) **Duritatea** reprezintă rezistenţa opusă de materiale la pătrunderea în suprafaţa lor a unor corpuri mai tari şi nedeformabile (penetratoare). Dă indicaţii despre posibilitatea materialelor metalice de a rezista la deformaţii superficiale şi la uzare. Este proprietatea care se determină cel mai rapid şi cel mai frecvent în practica industrială, evidenţiind efectul tratamentelor termice, termochimice, termomecanice, mecanice etc. asupra materialelor metalice. În funcţie de metodele de încercare, duritatea poate fi: Brinell (HB), Rockwell (HRC, HRB), Vickers (HV), microduritatea sau duritatea Vickers cu microsarcini MHV, Rockwell (HRC), Shore (HS),

Scanned with OKEN Scanner

Poldi etc. Corelaţia între duritatea Brinell (HB), Rockwell (HRC), Shore (HS) şi rezistenţa de rupere (R = 0,35-HB - pentru oţeluri şi duralumin şi de R = 0,7- (HB-40) pentru fonte) este prezentată în graficul din figura 2.4. Echivalarea microdurităţii Vickers în alte scări de duritate nu este admisă.

Duritatea obţinută prin tratamente termice este în funcţie de parametrii de tratament. Astfel, pentru oţelul 65 MnlO, după recoacerea la temperatura T şi timpul de menţinere t duritatea este:

HB = 413,7 -4,65.t- 0,249 T. După călirea izotermă cu menţinere la T, duritatea este: $HV=e^{9,447}+0,017\ T+0,00002\ T^2$

iar după călirea de la temperatura T şi revenirea efectuată la temperatura T:

HV = 797 - 0,04 T - 0,95 T

j) Rezistenţa la oboseală este proprietatea materialelor metalice de a rezista la solicitări repetate şi variabile în timp (ciclice sau altemative). Se apreciază prin tensiunea maximă pe care o poate suporta materialul la un număr foarte mare ($lO^6 \ldots lO^8$) de solicitări ciclice fără a se distruge (rupe). Se determină pe curbele Wohler.

Rezistenţa la oboseală este puternic influenţată de prezenţa în material a defectelor interioare (sufluri, pori, incluziuni, microretuşuri, fisuri etc.), defectelor de suprafaţă (rugozităţi, rizuri, decarburări superficiale, pori deschişi) şi de concentratorii de tensiune (crestături, funduri de filet ascuţite, treceri bruşce fără racordări de la o secţiune la alta, efecte ale coroziunii etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Toate aceste defecte şi concentratori de tensiune (eforturi) sunt surse de amorsare a fisurilor ce se dezvoltă progresiv în timp, până când secţiunea portantă scade mult şi materialul se rupe bmsc. Rezistenţa la oboseală este de asemenea influenţată de factori constrictivi şi tehnologici (forma şi mărimea piesei, modul de asamblare şi calitatea suprafeţei), de exploatare (felul şi frecvenţa solicitării variabile, gradul de simetrie al ciclului, temperatura etc.) *şi* metalurgici (natura, structura, compoziţia chimică a materialului, prezenţa defectelor etc.).

k) ***Ecruisarea*** este proprietatea materialelor metalice de a-şi mări rezistenţa mecanică şi duritatea prin deformare plastică la rece.

Duritatea şi rezistenţa la deformare (la rupere) cresc, deoarece în material, pe măsura înaintării deformării plastice la rece, posibilităţile de deformare prin alunecare şi maclare se epuizează, densitatea de dislocaţii, inclusiv barierele care se opun deplasării dislocaţiilor, creşte. Prin ecruisare, fragilitatea creşte. Ecruisarea se elimină prin încălzirea materialelor metalice peste pragul de recristalizare (recoacerea de recristalizare).

l) ***Relaxarea*** **plastică** este proprietatea materialelor metalice **de a** prezenta o scădere a tensiunilor în timp sub deformaţie constantă.

m) Revenirea elastică este proprietatea materialelor metalice de a-şi recupera în timp o parte din deformaţia permanenta rămasă după încetarea bruscă a sarcinii.

3.4. Ruperea materialelor metalice

Majoritatea proprietăţilor mecanice ale materialelor metalice reprezintă capacitatea

Scanned with OKEN Scanner

acestora de a se opune ruperii şi distrugerii sub acţiunea diverselor solicitari.

Ruperea reprezintă fenomenul de fragmentare a unui corp solid sub acţiunea unor tensiuni interne sau externe.

În exploatarea organelor de maşini, importanţă deosebită prezintă caracterul ruperii materialelor metalice, care, după deformarea plastică ce precede ruperea, poate fi: ductil (tenace) sau fragil (casant). Caracterul ruperii depinde de doi factori:

- *condiţiile de solicitare* date de raportul dintre tensiunea tangenţială şi tensiunea normală τ/σ;

- *proprietăţile materialelor metalice* date de raportul dintre limita de curgere şi rezistenţa la smulgere τ_c/S_T.

Caracteiizarea comportării materialelor metalice sub acţiunea solicitarilor (de încercare sau exploatare) în funcţie de cei doi factori a facut-o Friedman, trasând diagrama stării mecanice a materialelor metalice (fig. 2.4).

Dreptele înclinate caracterizează condiţiile de solicitare: răsucire $\sigma=\tau$, întindere sau încovoiere pe epruvete fără crestatură $\sigma=2\tau$; întindere sau încovoiere pe epruvete cu crestătură (condiţii severe) $\sigma \geq 2\tau$. Dacă dreapta înclinată intersectează mai întâi limita la smulgere, ruperea va fi fragilă, iar dacă va intersecta mai întâi limita de curgere, ruperea se va produce prin forfecare şi va fi tenace. Astfel, când limita la smulgere S_T este puţin mai mare decât limita la curgere (oţel hipoeutectoid călit la 55...60 HRC), prin solicitare la răsucire ($\sigma = \tau$), ruperea va fi tenace, iar prin solicitare la întindere sau încovoiere ($\sigma = 2\tau$) ruperea va fi fragilă. Când limita la smulgere este mult mai mare

Scanned with OKEN Scanner

decât limita la curgere (oțelul hipoeutectoid îmbunătățit la 46...50 HRC) prin solicitări la răsucire, întindere sau încovoiere pe epruvete fără crestătură, ruperea va fi curgere (oțelul hipoeutectoid îmbunătățit la 46...50 HRC) prin solicitări la răsucire, întindere sau încovoiere pe epruvete fără crestătură, ruperea va fi tenace şi numai pe epruvete cu crestătură ruperea va fi fragilă.

Evitarea ruperii fragile (prin smulgere) în exploatarea organelor de maşini se realizează acționându-se asupra a două categorii de factori:

- constructivi, reducându-se raportul σ/τ;
- metalurgici, crescându-se raportul S_T/τ_c, (aliere, tratamente termice, granulație fină etc.).

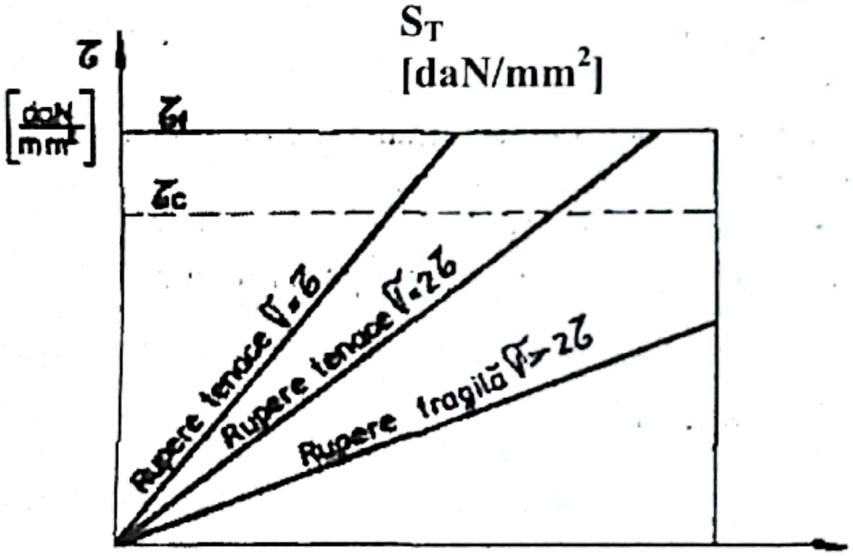


Fig.2.4 Diagrama stării mecanice (Friedman)

Caracterul ruperii ductil sau fragil pentru unul şi acelaşi material metalic este în funcție de temperatură. Orice material metalic prezintă o temperatură de tranziție ductil-fragil, care este cu atât mai scăzută cu cât limita de smulgere este mai mare. Temperatura de tranziție ductil-fragil

Scanned with OKEN Scanner

constituie o măsură a gradului de tenacitate sau fragilitate a unui material; cu cât această temperatură este mai scăzută cu atât materialul metalic respectiv este mai tenace şi invers.

În afară de temperatură, tranziţia ductil-fragil depinde de natura, compoziţia şi structura materialului metalic, de starea de tensiune, de viteza solicitării, geometria corpului, mediul de lucru. Dintre aceşti factori, influenţă deosebită prezintă mărimea grăuntelui care frânează sau accelerează propagarea fisurilor; cu cât grăunţii sunt mai mici, cu atât limitele dintre ei sunt mai numeroase, iar fisurile se propagă mai greu, deci materialul va fi mai tenace. Alierea şi tratamentele termice, de asemenea, influenţează tranziţia ductil-fragil.

În exploatare, trebuie evitată ruperea fragilă, care, nefiind precedată de deformaţii mari (neanunţată), se produce brusc şi este catastrofală, scoţând din funcţiune, de obicei, întreg ansamblul în care se află organul de maşină rupt.

Curba de tranziţie ductil-fragil, determinată, pe epruvete de rezilienţă în coordonate energie de rupere-temperatură, pentru un oţel cu 0,18% C» 0,56% Mn şi 0,07% Si este prezentată in figura 2.5.

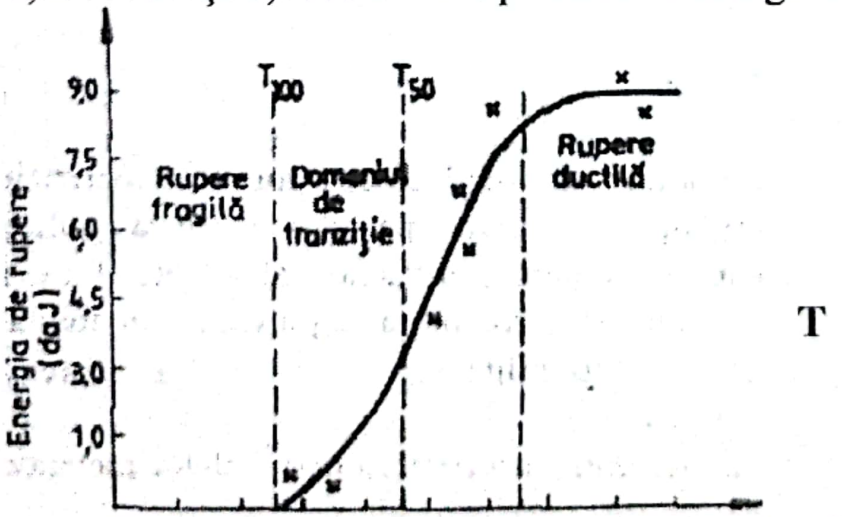


Fig. 2.5. Curba de tranziţie ductil-fragil.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de tranziție ductil-fragil nu este o constantă; în realitate, tranziția are loc într-un interval de temperaturi cuprins între T_{100} (temperatura la care ruperea este 100% fragilă) și T_{50} (temperatura la care ruperea este 50% ductilă și 50% fragilă).

Trecerea de la ruperea ductilă la cea fragilă poate fi apreciată și după cantitatea procentuală a suprafeței fibroase în cazul epruvetei de reziliență, care este 0% pentru T_{100} și circa 30% pentru T_{50} sau după contracția laterală la baza crestăturii epruvetei de reziliență.

Ruperile se clasifică după mai multe criterii:

- *după tensiunea care produce ruperea,* sunt ruperi prin forfecare, produse de tensiuni tangențiale mari (τ) și ruperi prin clivaj, produse de tensiuni normale mari ($\pm\sigma$);
- după *aspectul casurii,* sunt ruperi cu aspect fibros, în cazul ruperii ductile; ruperi cu aspect grăunțos, cazul ruperii fragile și cu aspect de oboseală. Casurile rezultate prin oboseală sunt caracterizate prin prezența a două zone, una netedă lucioasă de propagare a fisurii în timp și una grăunțoasă de rupere hruscă;
- *după deformarea plastică ce precede ruperea,* sunt ruperi tenace, (ductile) produse prin forfecare (cu casură fibroasă) și fragile (casante) produse prin smulgere (cu casură grăunțoasă strălucitoare);
- după *propagarea fisurii* sunt ruperi intracristaline (tenace) și intercristaline (fragile).

Ruperea prin forfecare are un aspect mat, fibros, este transcristalină și întotdeauna ductilă. Ruperea prin smulgere nu este precedată de deformații vizibile, se produce brusc prin clivaj, după un plan normal pe direcția solicitării. Poate fi

Scanned with OKEN Scanner

intra şi intercristalină, are aspect grăunţos, strălucitor în cazul oţelurilor sau mat, în cazul fontelor cenuşii.

3.5. Proprietăţi tehnologice

Indică capacitatea de prelucrare şi modul de comportare a materialelor metalice la diferite procese tehnologice de fabricaţie la rece sau la cald, cum sunt: deformarea plastică, turnarea, aşchierea, sudarea, călirea etc. Cele mai importante proprietăţi tehnologice sunt: deformabilitatea plastică, turnabilitatea, sudabilitatea, aşchiabilitatea, susceptibilitatea la supraîncălzire şi susceptibilitatea la deformare şi fisurare.

a) Deformabilitatea plastică este proprietatea materialelor metalice de a-şi modifica uşor şi remanent forma şi dimensiunile la volum constant fără a se fisura sub acţiunea solicitărilor exterioare la rece şi la cald. Se caractenzează prin: maleabilitate, ductilitate şi forjabilitate.

Maleabilitatea este însuşirea materialelor metalice de a putea fi uşor transformate în foi subţiri; depinde de reţeaua cristalină, prezenţa impurităţilor, a elementelor de aliere etc. Se apreciază după valoarea alungirii specifice. Foarte maleabile sunt: staniul, aurul, aluminiul, cuprul, plumbul, argintul, alama, oţelul moale etc.

Ductilitatea este însuşirea materialelor metalice de a putea fi uşor trase în fire şi este condiţionată de coexistenţa tenacităţii şi a maleabilităţii (oţelul călit este tenace, dar nu este maleabil şi nici ductil, staniul şi plumbul sunt foarte maleabile, dar nu sunt tenace şi nici ductile). Atât maleabilitatea cât şi ductilitatea sunt proprietăţi intrinseci ale materialelor metalice

Scanned with OKEN Scanner

strâns corelate cu proprietățile mecanice ale acestora.

Forjabilitatea este proprietatea materialelor metalice de a se deforma plastic cu uşurinţă prin lovire sau presare la temperaturi cât mai scăzute, fără a se rupe. La oţeluri, forjabilitatea depinde de conţinutul de carburi şi de incluziuni. Cu cât acestea sunt în cantităţi mai mari, cu atât forjabilitatea este mai redusă. Se determină prin refulare, operaţii de lăţire, alungire şi găurire sau lărgire cu domul şi prin refulare.

Deformabilitatea la cald $T_{def} > T_{rec}$ este superioară celei la rece (cu excepţia alamelor monofazice), deoarece limita de curgere a materialelor metalice scade cu creşterea temperaturii. Pentru a se evita ruperea, în cazul majorităţii materialelor metalice, în timpul deformării plastice, acestea se supun în prealabil unor tratamente de recoacere.

b) Turnabilitatea este proprietatea complexă a materialelor metalice de a se putea turna şi solidifica în forme. Cuprinde caracteristicile: fluiditate, contracţie şi segregaţie.

Fluiditatea este capacitatea materialelor metalice topite de a umple cât mai bine forma de turnare. Depinde de compoziţia chimică a materialului şi de temperatura de turnare.

Contracţia este însuşirea materialelor metalice (cu excepţia galiului şi bismutului) de a-şi micşora volumul la solidificare şi la răcirea ulterioară.

Contracţia influenţează starea de tensiuni după solidificare şi răcire, putând duce la deformare şi chiar la fisurare.

Scanned with OKEN Scanner

Contracția de solidificare este cauza formării retușurilor. Ea depinde de temperatura de turnare, de viteza de răcire și de compoziția chimică a materialelor metalice.

Tendința de segregație reprezintă tendința impurităților sau elementelor de aliere de a se aglomera în anumite părți ale materialelor metalice. Segregația poate fi macroscopică (directă sau indirectă, superioară sau inferioară) și microscopică (dendritică sau intracristalină și intercristalină).

Fiecare element de aliere sau impuritate are un anumit coeficient de segregație, care, cu cât este mai mic, cu atât mai mult elementul respectiv se va aglomera mai puternic (C = 0,95; Al = 0,92; Ni = 0,8; Cu = 0,56 etc.),

c) Sudabilitatea este aptitudinea materialelor metalice de a se îmbina nedemontabil prin încălzire locală până la stare plastică sau topită, cu sau fără adaos de alte materiale și cu sau fără presiune mecanică.

Sudabilitatea comportă două aspecte: comportarea la sudare (posibilitatea obținerii de îmbinări sudate fără defecte) și siguranța sudurii în exploatare (capacitatea unui material care a fost sudat de a-și păstra caracteristicile tehnice în prezența unor eforturi).

Sudabilitatea este influențată de compoziția chimică, de plasticitatea, de conductibilitatea termică a materialelor, de viteza de răcire după sudare, de soluțiile constructive adoptate etc. După calificativ, sudabilitatea poate fi: bună necondiționată, bună condiționată, posibilă și necorespunzătoare, cum rezultă din figura 2.6 și este în funcție de conținutul de carbon echivalent (Ce = C + Mn/6 + (Cr+Mo+V)/5 + (Cu+Ni)/5 +

Scanned with OKEN Scanner

(Cu+Ni)/15 sau Ce = C + (Mn+Si)/4) şi de grosimea oţelului.

Comportarea bună la sudare a unor materiale se realizează prin preâncălziri sau tratamente termice preliminare, iar siguranţa în exploatare a unor cusături sudate se asigură prin tratamente termice ulterioare sudării.

*d) **Aşchiabilitatea*** este capacitatea materialelor metalice de a putea fi prelucrate prin aşchiere, cu consum cât mai redus de scule şi energie.

Normele ISO - DIN 3685 apreciază şi definesc aşchiabilitatea prin indicatorul de prelucratibilitate a unui material, care este considerat ca fiind viteza de aşchiere corespunzătoare unei durabilităţi de 60 min. a sculei aşchietoare folosite.

Aşchiabilitatea este o proprietate complexă. Un material este cu atât mai prelucrabil prin

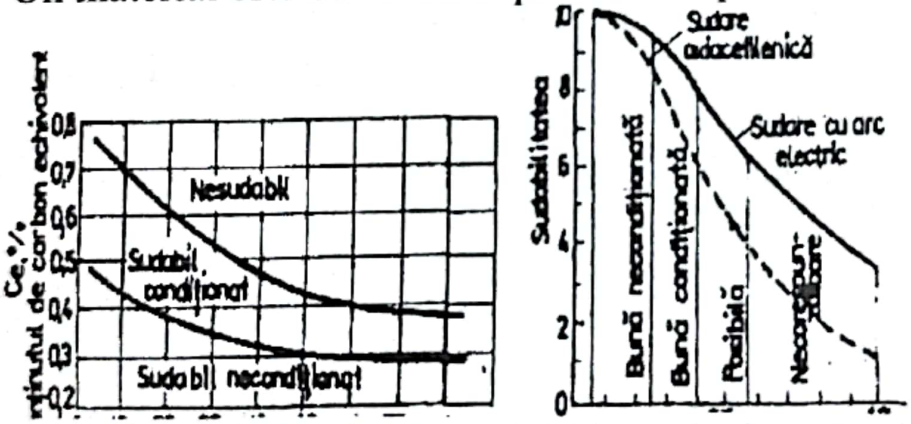


Fig: 2.6. Grade de sudabilitate în funcţie de conţinutul de carbon şi de grosimea materialului.

aşchiere, cu cât: durabilitatea sculei este mai mare, timpul de aşchiere a aceleeaşi cantităţi de aşchii mai mic, calitatea suprafeţei mai bună, solicitarea mecanică şi energetică a maşinii-unelte mai mică, precizia de prelucrare mai mare şi aşchiile cu formă cât mai convenabilă. Aşchiabilitatea j

Scanned with OKEN Scanner

depinde de: natura şi tratamentul materialului de prelucrat, de tipul şi materialul sculei aşchietoare, de condiţiile de aşchiere (degroşare, finisare, strunjire, frezare, rabotare, alezare etc.), de tipul maşinii-unelte şi natura lichidului de răcire.

*e) **Călibilitatea*** este proprietatea materialelor metalice (în special a oţelurilor şi fontelor) de a realiza o duritate minimă pe o adăncime mai mare sau mai mică: ea caracterizează adăncimea de pătrundere a călirii. Depinde de compoziţia chimică, de temperatura de încălzire în vederea călirii, de mărimea grăuntelui, de prezenţa unor faze insolubile în soluţia solidă omogenă care se va transforma în martensită, de viteza de răcire etc. Se apreciază prin viteza critică de călire, prin indicele de călibilitate sau prin diametrul critic de călire jj (diametrul maxim al unei probe cilindrice călite integral). în mod curent, călibilitatea unui material metalic se determină prin metoda călirii frontale (Jominy). Călibilitatea se deosebeşte de capacitatea de călire care reprezintă însuşirea materialelor metalice de a se durifica prin încălzire şi răcire bruscă, (călire). Aceasta din urmă este dată de duritatea maximă obţinută după călire.

f) Susceptibilitatea la supraîncalzire este proprietatea materialelor de a-şi creşte granulaţia prin încălzire. Pentru oţeluri, este exprimată prin granulaţia austenitică formată în condiţii concrete de austenitizare. Oţelurile aliate cu j elemente care se opun creşterii grăunţilor de austenită (cromul, wolframul, molibdenul, vanadiul, niobiul, titanul, tantalul), precum şi cele care au un grăunte ereditar fin prezintă susceptibilitate scăzută la supraincălzire.

g) Susceptibilitatea la deformare şi fisurare se manifestă în special în timpul încălzirii şi răcirii

Scanned with OKEN Scanner

materialelor metalice pentru tratamente termice şi este cauzată de acţiunea tensiunilor interne de natură termică şi structurală. Oţelurile, cu cât au conţinutul de carbon şi elemente de aliere mai mare, cu atât mai mare este susceptibilitatea la deformare şi în special la fisurare.

3.6. Proprietăţi de exploatare

Proprietăţile de exploatare indică comportarea materialelor metalice în timpul exploatării organelor de maşini, a elementelor metalice şi a sculelor. Aceste proprietăţi sunt: rezistenţa la uzare, fiabilitatea organelor de maşini, durabilitatea sculelor şi designul.

a) Rezistenţa la uzare este proprietatea materialelor metalice de a rezista la acţiunea de distrugere prin frecare sau eroziune a suprafeţelor acestora exprimată în unităţi absolute de masă, volum, lungime sau relative: intensitatea uzurii, [mg/km] sau viteza uzurii, [mg/h].

Uzura organelor de maşini aflate în contact şi în mişcare relativă poate fi: mecanică (contact direct metel-metal); abrazivă (prezenţa unor particule abrazive între suprafeţele de contact); de aderenţă sau prin gripare (determinată de viteze şi presiuni de contact mari) şi corosivă.

Rezistenţa la uzare creşte o dată cu: creşterea durităţii, creşterea calităţii suprafeţei, îmbunătăţirea condiţiilor de ungere, micşorarea vitezei mişcării relative şi a presiunii de contact etc. Rezistenţa la uzare a materialelor metalice depinde de: compoziţia chimică, structura metalografică, calitatea suprafeţelor, duritate, viteza relativă, presiunea de contact, calitatea ungerii, condiţiile de exploatare (temperatura, mediul de lucru etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența la uzare se poate îmbunătăți prin aliere cu elemente care să formeze constituenți eterogeni cu duritate mare, prin tratamente termice, termochimice, termomecanice, acoperiri superficiale etc. Corelația dintre rezistența relativă la uzare abrazivă şi duritatea pentru diverse materiale metalice este dată în figura 3.10

Rezistența relativă la uzare este dată de raportul dintre uzura materialului metalic considerat şi uzura aliajului etalon Sn-Pb-Sb (Babitt). Uzura aderentă minimă prezintă cuplele de frecare cu materialele antagoniste care nu formează soluții solide, compuşi intermetalici şi sunt practic insolubile reciproc: Fe-Pb; Fe-Sn; Al-Sn; Cu-Pb; Cr-Cu; Cr-Sn; oțel-bronz; oțel-Cu; oțel aliat - aliaj antifricțiune; fontă-oțel; fontă-fontă; fontă-bronz etc. Nu corespund:

Fe-Cu; Fe-Cr; Cu-Al; oțel-Al; oțel-oțel. Oțelurile supuse la uzare trebuie să aibă structura cât mai fmă şi eterogenă formată din perlită, martensită, bainită, troostită, sorbita; nu se admit straturile feritice, austenitice sau cu exces de cementită globulară sau în rețea. Cantitățile mici de austenită reziduală, pe lângă martensită sau bainită în oțelurile călite au întotdeauna un efect pozitiv asupra rezistenței la uzare.

În funcție de condițiile de exploatare ale organelor de maşini, uzura mecanică şi abrazivă poate fi: hidroabrazivă, gazoabrazivă, erozivă, de oboseală şi de cavitație. Frecvent, se întâlneşte uzura prin oboseală sau uzura Pitting (ciupire) la cuplele de frecare cu contact liniar sau punctiform (rulmenți, roți dințate etc.).

Aceasta este puternic influențată de tensiunile interne produse la prelucrarea mecanică sau termică a suprafețelor, de gradul de finisare a

Scanned with OKEN Scanner

suprafeţelor, viteza relativă, temperatura de lucru, prezenţa şi calitatea ungerii etc.

Indiferent de natura uzurii, ea evoluează în timp după o curbă cu trei pante distincte: tgα≠K *m* perioada de rodaj sau de uzură iniţială (i); tgα =K în perioada funcţionării normale sau de uzură normală *(II)* şi *tgα≠K* în perioada critică sau de uzură finală, distructivă *(111),* conform figurii 2.7.

Alegerea şi utilizarea unui material corespunzător din punctul de vedere al , rezistenţei la un anumit timp de uzare este o problemă economică complexă, care va ţine seama de importanţa piesei, de condiţiile concrete de exploatare, de posibilităţile de îmbunătăţire a rezistenţei la uzare prin tratamente termice, termochimice, ecruisare, metalizare, scânteiere etc.

b) Fiabilitatea organelor de maşini şi a sistemelor. Produsele (organele de maşini şi sistemele) trebuie să satisfacă din punct de vedere calitativ atât proiectantul şi executantul, cât şi beneficiaml. Calitatea produselor (ansamblul caracteristicilor care fac ca un produs să corespundă scopului funcţional) trebuie să respecte criteriile generale ale proiectării: funcţionalitate, fiabilitate, posibilitate de execuţie şi întreţinere, obţinerea unor indicatori tehnico-economici superiori, estetica şi comoditatea exploatării. Dintre aceste criterii, fiabilitatea sau siguranţa în exploatare are un rol determinant în proiectarea şi realizarea produselor.

Scanned with OKEN Scanner

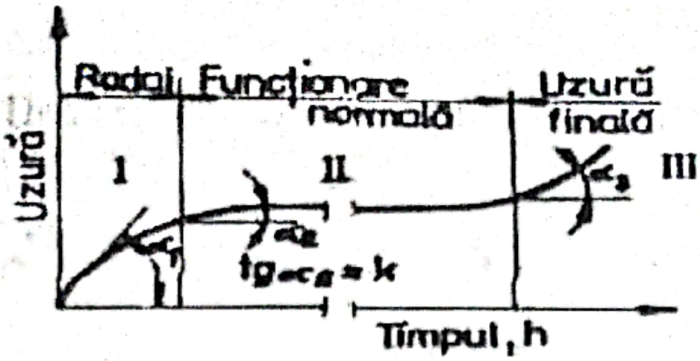


Figura 2.7.

Fiabilitatea reprezintă totalitatea însuşirilor care asigură buna funcţionare a unui produs (organ de maşină, mecanism, maşină, echipament, instalaţie etc.) în conformitate cu normele prescrise, chiar dincolo de termenul de garanţie. Ea este asigurată in bună parte de calitatea materialelor metalice.

În prezent, conceptul de siguranţă absolută în exploatare (durată infinită) este depăşit, cauzele fiind legate de supradimensionare, consumul mare de materiale şi energie, uzura morală rapidă etc. Proiectarea actuală, pe baze probabilistice, trebuie să asigure funcţionarea fără defecte o durată de timp impusă corelată cu uzura morală a produsului.

Fiabilitatea este corelată şi definită de următoarele noţiuni:

- *defectarea,* adică încetarea aptitudinii unui produs de a-şi îndeplini funcţia;

- rata de *defectare,* adică raportul dintre numărul total de defectări din eşantion (număr de produse luate în calcul) şi durata cumulată pe eşantion;

- *timpul mediu pană la defectare,* care este inversul ratei de defectare într-o perioadă dată;

- *timpul mediu între defectări,* adică valoarea medie a timpilor între două defectări consecutive, calculată ca fiind raportul dintre durata cumulată şi

Scanned with OKEN Scanner

numărul de defectări din eşantion în condiţii date pentru o perioadă dată;

- durata *medie de viaţă,* adică valoarea medie a timpilor până la defectare pentru toate produsele unui eşantion în condiţii date.

Fiabilitatea depinde de: condiţiile de lucru, continuitatea ciclului de funcţionare şi durata de funcţionare.

Exprimarea cantitativă a fiabilităţii (R) se face printr-un număr cuprins între zero şi unu, adică prin relaţia:

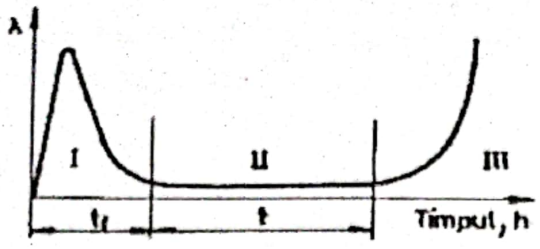
R =n/n,,

În care n,, este numărul total (eşantionul) de produse (sisteme, maşini, echipamente, elemente) considerat, care lucrează după un anumit ciclu, în anumite condiţii, iar *n* este numărul de produse care pot lucra în continuare după th de funcţionare cu o anumită precizie, restul *iig-n* produse fiind considerate defecte.

Fiabilitatea se poate exprima în funcţie de rata de defectare A., dacă după (h mai funcţionează corect şi precis încă *n* produse, iar în timpul *dt* se mai defectează dn produse.

Pe durata de funcţionare a unui produs, defectările care au cauze distincte sunt situate diferit în timp, pe perioade: perioada defectărilor timpurii -I (10...300 h); perioada defectărilor cu rată constantă - II şi perioada defectărilor târzii - III. Aceste perioade sunt evidenţiate pe curbele de evoluţie a ratei defectărilor în timp (fig.2.8.).

Scanned with OKEN Scanner

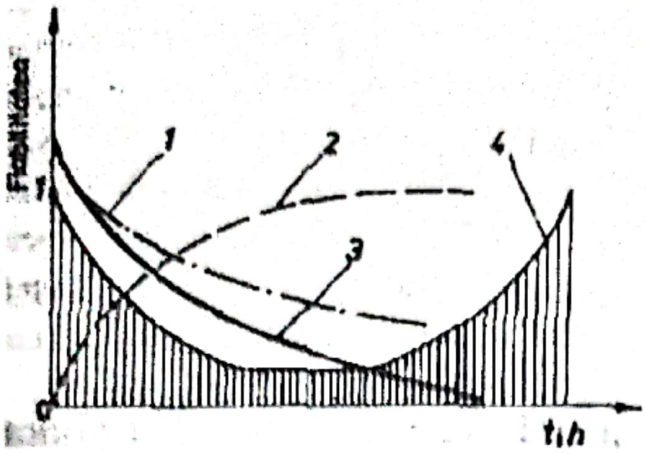


Defectele din perioada I, care evoluează după o curbă log. normală, evidenţiază starea tehnică necorespunzătoare a produsului (materiale, execuţie şi montaj de slabă calitate). Perioada a II-a corespunde perioadei de exploatare, indică o rată a defectărilor mică şi constantă în timp când fiabilitatea este o funcţie exponenţială de timp ($R = e^{\lambda}$), iar dacă $\lambda t \ll 1$, atunci fiabilitatea devine funcţie liniară de timp ($R = 1 - \lambda t$). În aceasta perioadă, eventualele defecte se produc brusc şi se datorează unor accidente, iar repartiţia defectărilor are loc după o curbă exponenţială descrescătoare. Perioada defectărilor târzii -III începe cu primele defecte datorate uzurii şi oboselii, care evoluează în timp după o curbă similară cu distribuţia Weibull. Reparaţiile curente şi preventive pot prelungi perioada a II-a.

Considerându-se un eşantion dintr-un lot omogen de produse supuse experimental exploatării de durată într-un regim dat, frecvenţa defectărilor va fi mare iniţial, iar în timp ea va scădea după curba *1* din figura 2.9.

Probabilitatea de defectare a unui produs dtn eşantion este cu atât mai mare cu cât timpul de exploatare creşte, ea variază în timp după curba 2 din figura 2.9, fiind zero iniţial şi tinzând spre unu în fmal. Probabilitatea de funcţionare corectă (nedefectare), curba *3* din figura 2.9, se obţine scăzându-se din unitate în orice moment valorile curbei *2:* ea

Scanned with OKEN Scanner



reprezintă însăşi fiabilitatea, care este maximă la începutul exploatării şi scade asimptotic spre zero în timp. Raportând valorile curbelor *1* şi *3,* se obține curba procentajului defecțiunilor, curba *4* din figura 2.9. Inițial, procentul defecțiunilor este mare (datorită calității necorespunzătoare a materialelor metalice, nerespectării procesului tehnologic proiectat etc.), apoi după înlocuirea pieselor defecte, procentul de defectări scade, stabilizându-se la un minimum timp îndelungat, ca, în fmal, datorită îmbătrânirii, oboselii materialelor metalice, uzurii pieselor, să crească vertiginos.

Fiabilitatea se mai poate exprima prin probabilitatea de a nu apărea defecțiuni în exploatarea produsului un anumit timp (1 000 h sau 10 000 h de funcționare) sau prin durata de funcționare fără defecțmni la performanțele impuse şi chiar prin timpul mediu între două defectări.

Fiabilitatea înaltă a sistemelor tehnice, la ora actuală, se realizează, în principal, prin asigurarea fiabilității cât mai mari a fiecărui element component (peste 99,999%), lucru posibil prin: reducerea la maximum a numărului de elemente componente; prin rezervare (existența unor rezerve de părți din sistem care să înlocuiască pe cele avariate) şi prin rezonanță (existența unor părți de

Scanned with OKEN Scanner

sistem în multiple exemplare a căror defectare să nu întrerupă funcţionarea sistemului, ci doar solicitarea mai intensă a celor rămase).

Îmbunătăţirea calităţii şi, în special, a fiabilităţii produselor se realizează numai prin aplicarea unor măsuri riguroase în toate etapele procesului de producţie, de la proiectare până la vânzare.

*c) **Durabilitatea*** se referă la durata de viaţă a sculelor prelucrătoare, definită ca fiind timpul de lucru efectiv între două recondiţionări (ascuţiri) succesive ale unei scule. Ca şi fiabilitatea, durabilitatea este o caracteristică de exploatare complexă care depinde de: natura materialului sculei, natura materialului de prelucrat, tratamentele termice şi termochimice aplicate sculelor, condiţiile concrete de lucru etc. Se apreciază prin diverse criterii: al uzurii critice a sculelor, al forţelor de prelucrare, consumului energetic, cantitatea de piese prelucrate etc. Frecvent, se foloseşte criteriul uzurii critice, când durabilitatea se exprimă în minute scurse până la apariţia uzurii catastrofale şi scoaterea din uz a sculei.

d) Designul produselor reprezintă totalitatea însuşirilor estetice care fac produsul plăcut şi pasibil de a fi încadrat perfect ambiental. Are importanţă deosebită în special pentru produsele destinate consumului (automobile, vehicule, aparatură de uz casnic, aparatură electronică audio-video etc.). Stă la baza uzurii morale a produselor şi este determinat de linia modei la un moment dat. Are o importanţă foarte mare din punct de vedere economic în special pentru ţările dezvoltate şi în societăţile de consum. Frecvent, în alegerea

Scanned with OKEN Scanner

materialelor metalice pentru astfel de produse se ţine seama de design.

II.1.2. Proprietăţile oţelurilor inoxidabile

Proprietăţile materialelor sunt guvernate direct chiar de structura lor. La nivel atomic, metalele sunt formate din ioni pozitivi, aflaţi în interiorul norului de electroni liberi. Acest nivel atomic este responsabil pentru caracteristicile şi proprietăţile distincte ale metalelor. Legăturile metalice permit atomilor să se autoaranjeze într-o anumită ordine, să se repete şi să se organizeze într-un model cristalin tridimensional. Electronii liberi sunt responsabili pentru proprietăţile electrice şi de conductibilitate termică a metalelor. Datorită faptului că legăturilor interatomice din structura metalelor nu sunt spaţial orientate, atomii aflaţi la capătul straturilor pot aluneca de pe un strat pe altul dând astfel naştere deformaţiei plastice.

Proprietăţile chimice ale metalelor depind tot de natura legăturilor lor atomice. Cu cât legăturile dintre atomi sunt mai puternice, şi greu de rupt, cu atât materialul este mai inactiv. Deoarece interacţiunea dintre ţesutul uman şi biomaterial are loc la nivelul interfeţei dintre cele două componente, proprietăţile suprafeţei materialului implantat sunt de mare importanţă.

Metalele în stare pură sunt mai rar utilizate, aliajele acestora fiind mai des folosite datorită faptului că îmbunătăţesc unele dintre proprietăţi, cum ar fi rezistenţa la coroziune şi duritatea.

Trei grupe de materiale domină grupa biomaterialelor metalice: oţelurile inoxidabile 316 L, aliajele de cobalt-crom-molibden şi titanul pur sau aliaje de titan (tabelul II.1).

Scanned with OKEN Scanner

Primul tip de oţel inoxidabil folosit în implanturi a fost oţelul de vanadiu (18-8Va), dar rezistenţa la coroziune a acestuia nu a fost prea bună. Pentru a-i mări rezistenţa la coroziune, în compoziţia acestuia s-a adăugat molibden (18-8Mo), care mai târziu a devenit oţelul inoxidabil 316. În anii 1950, componenta de carbon a oţelului inoxidabil 316 a fost redusă de la 0,08% la 0,03% din greutatea totală, cu scopul de creştere a rezistenţei la coroziune. Astăzi, acest oţel poartă numele de ***oţel inoxidabil 316L*** şi conţine o cantitate de 0,03% carbon, 2% magneziu, 17-20% crom, 12-14% nichel, 2-4% molibden şi alte elemente în cantităţi mai mici cum ar fi fosforul, sulful, şi siliconul.

Stratul pasiv (rezistent la coroziune) al acestor oţeluri nu este la fel de robust ca în cazul celor din aliaje de titan. Din această cauză, oţelurile inoxidabile sunt folosite doar la realizarea implanturilor medicale temporare cum ar fi şuruburile de fixare şi tijele ortopedice pentru fixarea fracturilor. Aceste oţeluri pot fi ecruisate[1] prin prelucrare la rece. În cadrul procesului de fabricaţie al oţelurilor inoxidabile, tratamentele la cald sunt necesare înaintea celor la rece.

Tabelul II.1. *Compoziţia % a biomaterialelor metalice folosite în implanturile medicale.*

Element	Oţel inoxidabil 316 L	Aliajul Co-Cr-Mo	Titan	Aliaj Ti-6Al-AV
C	0,03%	0,035%	0,010%	5,5-6,5%
Co	-	Ponderat	-	0,08%
Cr	17-20%	26-30%	-	-

[1] *Procesul de ecruisare* este bazat pe efectul inducerii unor tensiuni de compresie în suprafaţa piesei metalice printr-o sablare controlată. Prin acest tratament se măreşte rezistenţa la îmbătrânire şi, de asemenea, durata de viaţă a piesei.

Scanned with OKEN Scanner

Fe	ponderat	0,75%	0,3-0,5%	-
H	-	-	0,0125-0,015%	0,25%
Mo	2-4%	5-7%	-	0,0125%
Mn	2%	1%	-	-
N	-	0,25%	0,03-0,05%	-
Ni	12-14%	1%	-	0,05%
O	-	-	0,18-0,40%	-
P	0,03%	-	-	0,13%
S	0,03%	-	-	-
Si	0,75	1%	-	-
Ti	-	-	Ponderat	-
V	-	-	-	ponderat
W	-	-	-	3,5-4,5%

Aliajele pe bază de cobalt-crom-molibden conţin o cantitate ponderată de cobalt, 26-30% crom, molibden 5-7%, precum şi alte elemente componente ca: carbonul, fierul, magneziu, azotul, nichelul şi siliciul. Pe lângă cele două componente de bază se foloseşte molibdenul pentru obţinerea unei structuri fine, care rezultă în urma proceselor de turnare şi forjare. Cromul este folosit în acest aliaj ca un scut protector împotriva procesului de coroziune.

Datorită proprietăţilor mecanice foarte bune (rezistenţa la oboseală, rezistenţa de rupere la tracţiune), aliajele pe bază de cobalt-crom-molibden se folosesc de regulă la fabricarea implanturilor ortopedice ce suportă solicitări foarte mari cum ar fi endoprotezele de şold şi genunchi. De asemenea nici proprietăţile abrazive (0,14 mm/an) precum şi rezistenţa la coroziune foarte mare, ale acestor aliaje nu sunt de ignorat.

II.3 Titanul şi aliaje pe bază de titan

Primele încercări de utilizare a ***titanului*** în implanturile medicale datează din anii 1930. Greutatea uşoară (4,5 g/cm^3) precum şi proprietăţile mecano-chimice forte bune ale titanului, fac din acesta un material foarte utilizat în cazul implanturilor ortopedice. Există patru categorii de titan folosite în aplicaţiile medicale. Deosebirile dintre ele sunt date de impurităţi ca:

Scanned with OKEN Scanner

oxigen, fier şi nitrogen. În particular, oxigenul are o bună influenţă în cazul ductibilităţii şi rezistenţei mecanice. Pe lângă componentele prezentate mai sus se mai folosesc şi alte componente ca: hidrogenul şi carbonul (0,015% şi respectiv 0,1%). De asemenea titanul are o rezistenţă foarte mare la coroziune, datorită formării unui strat de oxid de titan (TiO_2) pe suprafaţa acestuia. Această peliculă produce grăbirea procesului de osteointegrare, proces prin care ţesutul osos aderă la suprafaţa implantului fără apariţia inflamaţiei cronice.

Dezavantajele titanului includ o rezistenţă la forfecare relativ mică, rezistenţă mică la uzură şi dificultăţi în procesul de fabricaţie.

Titanul şi aliajele sale reprezintă o alternativă interesantă, fiind utilizate iniţial, la realizarea implanturilor, iar apoi şi în alte domenii, cum ar fi protetica dentară şi ortodonţia. Folosirea tot mai frecventă a titanului şi aliajelor lui în realizarea implanturilor este justificată de câteva proprietăţi de excepţie, şi anume: rezistenţă deosebită la coroziune, biocompatibilitate excelentă, rezistenţă mecanică, densitate redusă, conductivitate temică scăzută, coeficient de dilatare termică redus, roentgentranslucenţă, caracter inodor şi insipid, cost redus.

Biocompatibiliatatea titanului indică folosirea acestuia în sfera organismului uman. În acest domeniu utilizările sunt largi, de la pompe-implant şi valve artificiale, până la articulaţii artificiale (coxo-femurale, genunchi, scapulo-humerale). Alte aplicaţii medicale exploatează proprietatea aliajelor Ni-Ti de a memora forma iniţială a obiectului şi a reveni la aceasta după un anumit timp de la execitarea unei deformări („memory-effect"), sub influenţa temperaturii. Astfel de aliaje au o

Scanned with OKEN Scanner

proporţie Ni : Ti de 55 : 45. Intervalul temperaturii de transformare depinde de compoziţia chimică a aliajului, de temperatura de topire, de predeformarea suferită şi de ciclurile de memorie desfăşurate. Aliajele de memorie se folosesc în ortopedie pentru compresiuni controlate asupra gragmentelor fracturate în scopul unei cât mai bune acolări. Efectul de memorare este exploatat şi la dilatarea unor vase sanguine, pentru ameliorarea irigaţiei unor organe vitale.

Prima relatare despre folosirea titanului în sfera organismului uman datează din 1940 – Bothe, sesizându-se proliferarea osoasă direct pe implantul metalic.

În stomatologie, titanul a fost introdus în 1968 – Leonard Linkow, fiind folosit în elaborarea implantelor. În 1985 Hofman foloseşte un aliaj al titanului $TiAl_6V_4$. Produsele de titan se obţineau prin prelucrări la rece. În 1981, firma japoneză Ohara a lansat un domeniu nou în tehnologie, rezolvând turnarea titanului pentru uz stomatologic. Topitrea / turnarea titanului în laboratorul de tehnică dentară a depăşit faza de pionierat, fiind disponibile pe lângă instalaţiile de prelucrare consacrate şi o serie de sisteme cu performanţe mulţumitoare, la preţuri accesibile.

Avantajele titanului şi a aliajelor sale au făcut ca la ora actuală să se confecţioneze din titan nu numai implante, conuri, instrumente şi piese de mână (ce se obţin prin deformare la rece), ci şi diferite proteze parţiale fixe sau pluridentare realizate prin turnare. De asemenea s-au realizat mase ceramice speciale destinate titanului. Domeniile de utilizare ale titanului în stomatologie şi chirurgia buco-maxilo-facială sunt în continuă extindere – tabelul II.3.1. (se prezintă indicaţii de

Scanned with OKEN Scanner

utilizare ale titanului şi a aliajelor sale în comparaţie cu aliajele nobile şi de tip Co-Cr).

Tabelul II.3.1.

Domenii de utilizare	Ti + aliaje	Aliaje nobile	Aliaje Co-Cr
Incrustaţii	++	++	-
Coroane de înveliş	+	++	+
Proteze parţiale metalo-ceramice	+	++	+
Proteze parţiale metalo-polimerice	++	+	++
Restaurări adezive	++	-	++
Baze de proteze totale	+	+	++
Sisteme speciale şi conectori	++	++	+
Dispozitive ortodontice	+	-	++
Şuruburi, pinuri	++	++	++
Implante	+++	-	+

La ora actuală, titanul şi aliajele sale se folosesc la realizarea de:

– proteze fixe şi mobilizabile;
– sisteme speciale de menţinere, sprijin şi stabilizare;
– implante;
– şuruburi şi crampoane intradentinare;
– umpluturi în structura compozitelor;
– bracket-uri;
– instrumentar;
– truse de osteosinteză.

De multe ori, utilizarea titanului a devenit avantajoasă chiar în domenii în care există deja

Scanned with OKEN Scanner

materiale consacrate; de exemplu, crampoanele şi pinurile din titan au o rezistenţă la coroziune mai mare decât cele acoperite cu aur, iar conurile de titan sunt foarte apreciate în endodonţie pentru elasticitate şi biocompatibilitate.

Folosirea pe scară tot mai largă a titanului şi aliajelor sale în stomatologie este justificată de proprietăţile avantajoase ale acestui material, şi anume:

a. **greutatea specifică redusă (4,5 g/cm^3)** - asigură un confort sporit pentru pacient, mai ales în cazul unor proteze scheletizate la maxilarul superior. Densitatea titanului este de patru ori mai redusă decât cea a aurului, de trei ori mai scăzută în comparaţie cu paladiul şi reprezintă jumătate din greutatea specifică a nichelului. Dezavantajul densităţii reduse constă în supradimensionarea uor componente ale protezelor schelatizate, în vederea preântâmpinării unor deformări excesive sub acţiunea forţelor masticatorii. De asemena, infrastructurile metalice lungi ale construcţiilor metalo-ceramice necesită o supradimensionare, pentru a preveni flexiunea scheletelor, cu fractura materialului ceramic.

b. **amagnetismul** – indică folosirea acestui material la realizarea reconstruirilor protetice la pacienţii cu susceptibilitatea de a fi supuşi unor examene radiologice cu expuneri importante şi repetate la tomografii compùterizate, ori examene de rezonanţă magnetică nucleară.

c. **coeficientul de dilatare termică** – este asemănător cu cel al ţesuturilor dure dentare, astfel

Scanned with OKEN Scanner

încât solicitările la interfața dinte – piesă protetică sunt minime.

d. **roentgentranslucența** – permite controlul calității pieselor turnate, cu decelarea eventualelor porozități ca și vizualizarea proceselor carioase de la nivelul bonturilor dentare, cu piesele protetice in situ.

e. **rezistența deosebită la coroziune** – este verificată de studii efectuate pe termen lung asupra comportamentului electrochimic al unor aliaje pe bază de Co-Cr, Ni-Cr, Pd și Ti în saliva artificială. Titanul prezintă cea mai scăzută rată de eliberare de ioni, urmând apoi aliajele Co-Cr, Ni-Cr cu mai mult de 20% Cr, Ni-Cr cu mai puțin de 20% Cr și aliajele pe bază de Pd.

Titanul se folosește în stomatologie atât nealiat (puritate de minim 99,4%) cât și sub formă de aliaje, dintre care, cel mai utilizat este $TiAl_6V_4$.

Proprietățile elementare ale titanului, ce îl recomandă în medicină, se pot prezenta din punct de vedere fizic, chimic și biologic.

Proprietăți fizice

Dintre proprietățile fizice ale titanului care îl recomandă pentru utilizarea în stomatologie, se pot enumera:

Culoarea în stare compactă: alb-argintie;

Densitate la 25°C (α-Ti): 4,51 g/cm^3; la 900°C (β-Ti): 4,33 g/cm^3;

Teperatura de topire: 1668°C;

Coeficient de dilatare termică: $9,1\times10^{-6}$/°K;

Căldura specifică la 25°C: 0,523 J/gK;

Conductibilitatea termică la 25°C: 17 – 22 W/mK;

Scanned with OKEN Scanner

Tensiune superficială la 1600°C: 1,7 N/m;

Modul de elasticitate la 25°C: 108 GN/m^2;

Rezistența la tracțiune: 450 MPa/m^2 înainte de turnare, respectiv 850 MPa/m^2, după turnare;

Limita de întindere: 100/200 N/mm^2, 15-20%;

Duritate: 160-190 HB, 80-105 HV.

Proprietățile mecanice ale titanului sunt determinate de gradul de puritate al acestuia, care depinde de condițiile tehnologice de obținere și prelucrare. Prezența impurităților în cantități determinate crește duritatea și rezistența în detrimentul plasticității. Prezența impurităților este determinată de afinitatea crescută a titanului pentru O, N, C, H, la temperaturi înalte. În aceste condiții, prelucrarea la cald este o problemă delicată, necesitând medii de protecție adecvate și protocoale de lucru sensibile.

Gradele de puritate ale titanului comercial „pur" (conform normelor DIN și ASTM) sunt prezentate în tabelul II.3.2.. La realizarea protezelor fixe se utilizează titan cu gradul de puritate 1 și 2, în timp ce titanul de grad 4 se folosește mai ales la confecționarea de proteze scheletizate, datorită proprietăților mecanice superioare.

Prelucrarea titanului prin topire/turnare expune topitura acțiunii unei anumite cantități de impurități (cu influențarea proprietăților mecanice – tabelul II.3.3). Din acest motiv, din producția mondială de titan (100 000 t/an), doar o parte foarte mică se prelucrează prin topire/turnare.

Rezistența la întindere și duritatea Vickers în cazul titanului sunt comparabile cu valorile corespunzătoare ale aliajelor Co-Cr, iar modulul de

Scanned with OKEN Scanner

elasticitate se situează în domeniul corespunzător aliajelor nobile de clasa a IV-a.

Tabelul II.3.2.

	Fe max.	O max.	N max.	C max.	H max.	Ti
Grad 1	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	restul
Grad 2	0,20	0,18	0,05	0,06	0,013	restul
Grad 3	0,25	0,25	0,05	0,06	0,013	restul
Grad 4	0,30	0,30	0,05	0,06	0,013	restul

Tabelul II.3.3.

	Rezistența la tracțiune [MPa]	Limita de întindere [MPa]	Duritatea Vickers HV 10
Ti grad 1	290 – 410	180	126
Ti grad 1	390 – 540	250	158
Ti grad 1	460 – 590	320	179
Ti grad 1	540 – 740	390	211
Ti grad 1	520 – 650	320	200 - 220

Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale titanului sunt în legătură directă cu comportamentul materialului în medii corozive şi medii biologice. Dintre aceste proprietăți, relevanță deosebită prezintă modificarea alotropă şi rezistența la coroziune, consecință directă a reactivității chimice a materialului.

Modificarea alotropă a materialului survine la temperatura de 882,5° C. Sub acest nivel, titanul prezintă o rețea cristalină hexagonală compactă (faza α), care peste 882,5°C se transformă în rețea cubică (faza β).

Scanned with OKEN Scanner

Modificarea alotropă este reversibilă numai în anumite condiţii (vid avansat – 10^{-2} Pa sau mediu de argon de puritate 99,999 %). Dacă tratamentul termic se face în prezenţa aerului, modificările sunt ireversibile datorită reacţiilor care au loc cu azotul şi oxigenul.

Nitrurarea pieselor protetice turnate din titan (sub presiune de 1500 barr şi la temperatura de 930°C, prin folosirea azotului de înaltă puritate) determină îmbunătăţirea proprietăţilor de suprafaţă, cu creşterea durităţii pe o adâncime de 12 – 20 μm, a rezistenţei la uzare, modificarea culorii spre o tentă aurie şi nu în ultimul rând reducerea porozităţilor.

O caracteristică a elementelor subgrupei titanului faţă de elementele din grupa a IV-a principală sunt punctele de topire şi evaporare mult mai mari, precum şi căldura crescută de formare a atomilor în stare gazoasă; deci, la formarea legăturii metalice participă electroni **d** şi nu **p**, ca şi la elementele grupei a IV-a principale – Ge, Sn, Pb (figura II.3.1.).

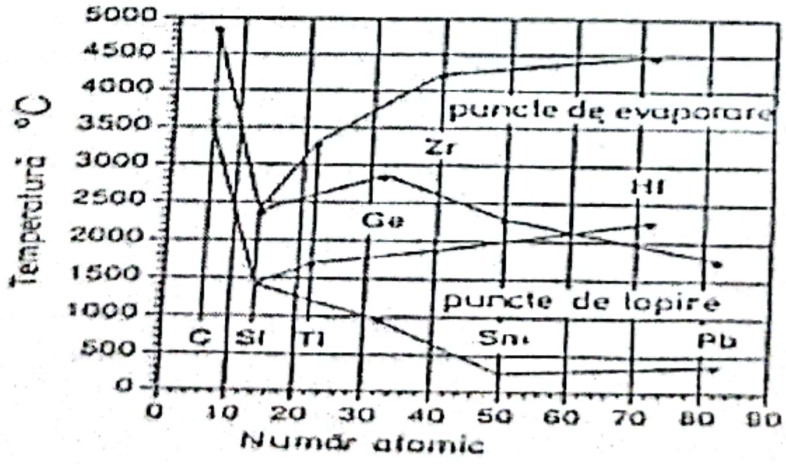


Fig. II.1.. Punctele de topire şi evaporare ale elementelordin subgrupa titanului şi a celor din grupa a IV-a principală.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența la coroziune este o caracteristică esențială a titanului; se datorează peliculei subțiri, etanșe și extrem de stabilă de dioxid de titan ce se formează în câteva secunde la contactul cu mediul înconjurător. În decurs de două ore la temperatura camerei, grosimea ajunge la 17 Å, dublându-se în 40 de zile. Fenomenul de pasivare este eficeient, împiedicând schimburile ionice cu mediul înconjurător și contribuind major la asigurarea biocompatibilității materialului.

Rezistența la coroziune a titanului cu destinație stomatologică este influențată de mai mulți factori, dintre care se pot enumera: tipul tehnologiei utilizate la obținerea pieselor finite, manoperele de prelucrare, finisare, lustruire ca și acțiunea agenților de curățare și a solvenților.

Utilizarea topirii/turnării la obținerea pieselor protetice din titan ridică unele probleme datorită reactivității crescute a titanului în stare topită, cu formarea crustei α la suprafețele pieselor turnate; acest lucru influențează negativ rezistența la coroziune și trebuie îndepărtată prin metode specifice (sablare, dezoxidare chimică, prelucrări mecanice).

Influența prelucrărilor superficiale (finisare, lustruire) – se materializează în activarea suprafeței pieselor, cu creșterea energiei de suprafață, astfel încât are loc o creștere a energiei de suprafață și a reactivității inițiale, ce se reduce ulterior datorită pasivării.

Testele de coroziune efectuate în salivă artificială au arătat că potențialul de penetrare al titanului este mult mai ridicat decât al altor aliaje dentare, justificând astfel rezistența sa la coroziune (tabelul II.3.4., respectiv figura II.3.2.).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.3.4..

Aliaj dentar / titan	**Potențial de penetrare (mV)**
Gaudent S	-100
Au – Ag – Pt	+780
Ni – Cr – Mo	+820
Co – Cr – Mo	+920
Ti nealiat	**> 2000**

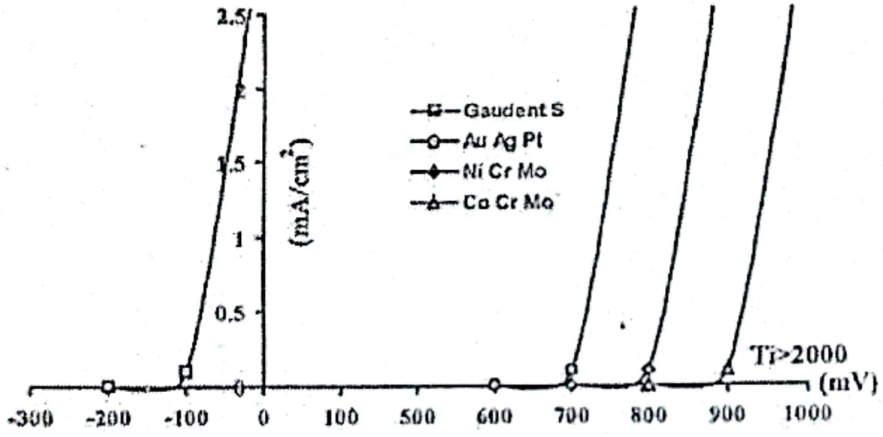


Fig. II.3.2. Valorile potențialului de penetrare corespunzătoare
unor aliaje dentare și titanului.

Proprietăți biologice

Biocompatibilitatea titanului este o consecință a prezenței stratului superficial de oxid. Proprietățile chimice și deci procesele chimice de interfață sunt determinate tocmai de acest strat de oxizi și nu de metal în sine. Această sintagmă este aplicabilă tuturor materialelor metalice utilizate la construcția implanturilor și pieselor protetice (excepții posibil – la aur tină). Aceste materiale pot fi privite ca materiale compozite care îmbină

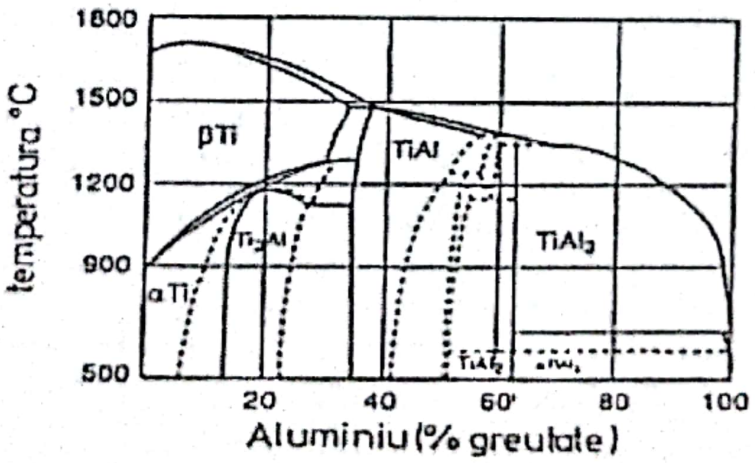
Scanned with OKEN Scanner

proprietățile mecanice avantajoase al metalului cu proprietățile chimice de suprafață ale oxizilor acoperitori. Din punct de vedere biochimic, suprafețele din titan pot fi privite ca oxizi ceramici.

Aliaje de titan

Pe lângă titan, utilizarea aliajelor de titan este justificată în anumite condiții de intenția ameliorării proprietăților mecanice ale pieselor protetice.

Prin răcirea aliajelor Ti-Al (figura 11) se pot forma soluții solide α, β sau (α+β) în echilibru sau într-o formă de trecere între α şi β, putând apare chiar şi alte faze (în cazul unui procentaj de Al). Prin adaosul de alte elemente, temperatura de transformare α → β poate fi ridicată sau scăzută. Elementele α stabilizante sunt Al, Sn, In, Ga, Zr, Cu, iar elementele β stabilizante sunt Mo, Nb, Fe, Cr, V. Călirea unei soluții α la o temperatură ce depăşeşte zona α este urmată de apariția în soluție a unor structuri poligonale. În momentul atingerii zonei β, structura β se va transforma în structură α datorită temperaturii crescute de transformare. Când temperatura depăşeşete zona α – β, se formează α izoterm şi β transformat. Aliajele bogate în titan formează în continare alte faze.



Scanned with OKEN Scanner

Fig. II.3.3. Diagrama de fază a sistemului binar Ti – Al.

Aliajele cu 5-12 % Al conţin pe lângă faza α şi o a doua fază, Ti_3Al; reţeaua acesteia este hexagonală, însă cu o suprastructură ce dublează axa α. Ti_3Al potenţează acţiunea Al prin creşterea durităţii şi friabilităţii aliajului. La aliajele $TiAl_6$ şi $TiAl_6V_4$ se îmbunătăţeşte capacitatea de curgere la temperaturi înalte.

Prin alierea Ti cu elemente β stabilizante, reţeaua cubică centrată intern poate fi păstrată şi la temperatura camerei. Având această structură, soluţiile solide β pot fi prelucrate uşor prin deformare. Rezistenţa de bază de 900 N/mm^2 poate fi crescută prin călire până la valori de 1300 N/mm^2. aliajele β sunt mai sensibile la aportul de energie decât cele α sau (α+β). Aliaje de tip β folosite: $TiV_{15}Cr_3Sn_5$, $TiAl_{2,7}V_{13}Sn_7Zr_2$.

Aliajele (α+β) au o rezistenţă de bază de aproximativ 1000 N/mm^2, la o rezistenţă calorică medie şi de curgere până la 450° C. Reprezentantul cel mai important este $TiAl_6V_4$. În ultimul timp, în implantologie se foloseşte un aliaj ce nu conţine vanadiu, şi anume $TiAl_5Fe_{2,5}$., caracteristica acestei clase de aliaje este că proprietăţile mecanice pot fi modificate în sensul dorit prin deformare şi/sau tratament termic în zona bifazică.

În tabelul II.3.5. se prezintă caracteristici mecanice ale titanului şi aliajelor sale.

Tabelul II.3.5.

Clasificare	Rezistenţa de rupere la tracţiune [MPa]	Limita de curgere [MPa]	Alungirea [%]
Titan – Clasele de la 1 la 4	240 – 550	170 – 485	24 - 15
Aliajul Ti6Al4V	860	795	10

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența, dependența de conținutul de impurități, variază de la valori mai scăzute decât ale oțelurilor inoxidabile sau ale aliajelor Co-Cr, la valori aproape egale cu ale celorlalte materiale. Rezistența de rupere la forfecare este foarte mică. Are tendința de a se înțepeni la alunecarea prin contact cu el însuşi sau cu alte metale. Se pasivizează la formarea stratului de oxid de titan în vivo.

În afară de titan, la construcția protezelor şi a implanturilor se mai folosesc şi alte categorii de materiale, cum ar fi oțelurile inoxidabile, Cobaltul şi aliajele sale, Zirconiul acoperit de oxizi sau de aliaje de titan şi alte materiale compozite de diverse genuri. O prezentare sintetică a avantajelor şi dezavantajelor utilizării acestora este redată în tabelul 7.

Tabelul II.3.6.

Sistem de implant	Avantaje	Dezavantaje
Ti_6Al_4V/CoCrMo modulare (adesea poroase)	- sunt uşor de montat pacientului; - cuplurile de materiale sunt folosite pentru a evita slăbirea fiecărui material; - modul de elasticitate slab al tijei; - se poate evita folosirea cimentului;	- înclinat spre fisurare corozivă şi coroziune prin frecare la îmbinarea tijei cu bila/gâtul; - Co, Cr, Mo sunt cunoscute a fi toxice în formă ionică; - asamblarea în timpul operației necesită o perioadă de 2 săptămâni de neâncărcare pentru a împiedica creşterea osului;
CoCrMo (şlefuit)	- rezistență ridicată la uzare; - toleranțe chirurgicale mari (tija ancorată cu PMMA);	- cementarea cu PMMA poate duce la fracturare sau cauza reacția țesutului; - Co, Cr, Mo sunt cunoscute a fi toxice în formă ionică; - modul de elasticitate ridicat;
CoCrMo (poros)	- rezistență ridicată la uzare; - nu necesită cimentare pentru ancorarea în femur;	- aria suprafeței mare, potențială pentru pierderea gulerului/angrenării; - Co, Cr, Mo sunt cunoscute a fi toxice în formă ionică; - asamblarea în timpul operației necesită o perioadă de 2 săptămâni de neâncărcare pentru a duce la creşterea osului;
Ti_6Al_4V (poros)	- nu necesită cimentare pentru ancorarea în femur; - modul slab de elasticitate; - toxicitate forte scăzută;	- aria suprafeței mare, potențială pentru pierderea gulerului/angrenării; - rezistență la uzare relativ scăzută; - necesită o perioadă de 2 săptămâni de neâncărcare pentru a duce la creşterea osului;
Ti_6Al_4V (şlefuit)	- toleranțe chirurgicale mari; - toxicitate foarte slabă;	- rezistență slabă la uzare;

Scanned with OKEN Scanner

		- cimentarea cu PMMA poate cauza fracturarea sau reacţia ţesutului;
Ti_6Al_4V/Al_2O_3 modular	- uşor de montat pacientului; - alumina prezintă excelentă rezistenţă la uzare şi la degradare; - tijele de titan au modul de elasticitate slab;	- solubilizarea Al^{+++}; - poate fi expus la coroziune fisurantă la bilă/gât; - necesită asamblarea în timpul operaţiei;
Oţel inoxidabil 316L (şlefuit)	- costuri scăzute; - uşor de prelucrat; - toleranţe chirurgicale mari;	- excesiv de coroziv în anumite cazuri; - susceptibil la fisurarea prin oboseală; - modul elasticitate foarte ridicat; - cimentarea cu PMMA poate cauza fracturare sau reacţia ţesutului;
Zr acoperit cu ZrO_2 sau oxidat cu aliaj de Ti-13%Zr-13%Nb	- modul de elasticitate slab; - grad înalt de biocompatibilitate; - rezistenţă ridicată la uzare; - aderiune bună la acoperire;	- costuri ridicate; - dificil de fabricat; - interfaţa os – ZrO_2 nu este bine înţeleasă;
Diamant sub formă de acoperire cu carbon/Ti_6Al_4V nitrurat superficial	- modul de elasticitate slab; - grad ridicat de biocompatibilitate; - rezistenţă la uzare ridicată;	- nepotrivirea modulului de elasticitate poate cauza exfolierea la tensiunile in vivo; - hidrogenul poate slăbi aderenţa stratului depus in vivo;
Ti_6Al_4V acoperit cu Ru-37,5Zr-12,5Pd	- extrem de rezistent la uzare; - proprietăţi mecanice excelente; - biocompatibilitate egală sau mai bună ca a aliajelor CoCrMo;	- foarte scump, în afară de cazul folosirii doar ca strat depus; - nu este determinată încă biocompatibilitatea totală;
Compozite cu fibre armate	- obişnuit, posibile proprietăţi anizotropice pentru adaptarea la osul gazdă	- susceptibil la dilatarea fluidelor/lipidelor din articulaţie; - dificil de completat cu răşini pure;

Aliajele pe bază de titan şi nichel au o proprietate neobişnuită şi anume, dacă sunt deformate sub temperatura de transformare polimorfă[2], acestea revin la forma iniţială odată cu

2 Transformările unei forme cristaline, stabilă la o anumită temperatură, într-o altă formă cristalină, stabilă la altă temperatură, se numesc transformări polimorfe. Transformarea polimorfă constă într-o modificare a poziţiilor reciproce, o regrupare, a particulelor care ocupă

Scanned with OKEN Scanner

creştere de temperatură. Unul dintre cele mai cunoscute aliaje pe bază de titan şi nichel este aliajul Nitinol-55, care are în compoziţia sa următoarele elemente: Ni şi Ti în proporţie de 50-55 %, precum şi Co, Cr, Mn, şi Fe. Acest tip de aliaj expune o serie de proprietăţi de calitate cum ar fi o bună ductibilitate la temperatură joasă, o bună biocompatibilitate, rezistenţă la coroziune, rezistenţă la încărcare mecanică precum şi proprietatea de conversie a energiei calorice în energie mecanică. Se foloseşte în stomatologie (implanturile dentare), chirurgia reconstructivă (plăci craniene), chirurgia cardiacă (inimă artificială) şi ortopedie (scoabe şi şuruburi de fixare a fracturilor).

În tabelul II.3.7. sunt redate cele mai importante proprietăţi mecanice ale biomaterialelor metalice folosite mai des în aplicaţiile medicale.

Tabelul II.3.7. *Proprietăţile mecanice ale celor mai folosite biomateriale metalice.*

Proprietăţi	Oţel inoxidabil	Aliaj Co-Cr	Titan	Aliaj Ti-6Al-4V	Os cortical
Rezistenţa de rupere la tracţiune σ_r [MPa]	586-1351	655-1896	760	965-1103	70-150
Limita de curgere σ_c [MPa]	221-1213	448-1606	485	896-1034	30-70
Densitate ρ [g/cm3]	7,9	8,3	4,5	4,5	-
Modul de elasticitate E [GPa]	190	210-253	110	116	15-30
Rezistenţa la oboseală σ_O[MPa]	241-820	207-950	300	620	-

Modulul de elasticitate al materialelor prezentate este de cel puţin şapte ori mai mare decât cel al ţesutului osos. Această neconcordanţă poate duce la apariţia fenomenului de „supraconsolidare", o stare caracterizată prin

---

nodurile reţelei cristaline, la *temperatura de transformare polimorfă*, ca urmare a vibraţiei particulelor.

Scanned with OKEN Scanner

reabsorbția osoasă în vecinătatea implantului. Complicațiile clinice apar datorită faptului că cea mai mare parte din solicitarea mecanică este preluată de către implant, privând țesutul osos de stimularea mecanică necesară procesului de homeostază. Proprietățile mecanice ale unui implant depind nu numai de tipul materialului folosit dar şi de procesul de fabricație, tratamentele termice şi mecanice putând schimba microstructura materialului. De exemplu, în cazul prelucrării la rece (forjare sau cilindrare), deformările rezultate duc la o creştere a durității şi a rezistenței materialului, dar din păcate scade ductibilitatea şi creşte reactivitatea chimică.

II.2. Aliajele de crom – cobalt (STELITE)

Aceste aliaje conțin cobalt aprox. 65%, crom 30%, iar restul molibden, siliciu, carbon, nichel, magneziu, tungsten, aluminiu. Denumirea acestor aliaje-stelite- provine de la faptul că au un luciu deosebit care nu se modifică în timp. Fiecare element din compoziția aliajului îi conferă anumite calități, şi anume:

- cromul, creează rezistența la oxidare, coroziune şi conferă un luciu persistent, dar în cantitate mare are efecte negative asupra rezistenței şi elasticității,
- cobaltul, participă la stabilirea chimică a aliajului şi conferă rigiditatea, duritatea şi fluiditatea necesară unei bune turnături,
- molibdenul, creează structura foarte fină a aliajului şi măreşte rezistența la coroziune, rupere şi flexibilitate,
- nichelul, participă la creşterea ductibilității materialului, combate oxidarea şi îmbunătățeşte omogenitatea structurală,

Scanned with OKEN Scanner

- siliciul, magneziul, aluminiul împiedică oxidarea materialului şi îi măresc fluiditatea.

Aliajele crom-cobalt au următoarele calităţi fizico chimice :

- sunt inoxidabile şi rezistente la acţiunea acizilor şi bazelor,
- greutatea specifică este mică în comparaţie cu cea a aliajelor de aur,
- intervalul de topire este mai ridicat decât la aliajele de aur,
- coeficientul de contracţie este de 1,7-2,3% şi este compensat în cea mai mare parte de expansiunea tiparului
- au o duritate foarte mare,
- rezistenţa la rupere este bună, favorizând confecţionarea unor conectori principali şi secundari cu un volum redus.

Alegerea materialului protezei trebuie să se facă în funcţie de avantajele şi dezavantajele fiecărui material şi de eventualele cerinţe exprese ale pacientului când acestea nu influenţează negativ calităţile protezei.

Aliaje nichel-crom

Nichelul este componentul principal al aliajelor nichel-crom dentare, al sârmelor şi benzilor ortodontice (wipla), al aliajului Nitiol (Ni55 T145) utilizat în ortodonţie sub formă de sârma şi de asemenea se găseşte în compoziţia unor aliaje pentru sudură (AuNiZn). În literatură sunt descrise între 50 şi 250 de cazuri de alergie la aliaje dentare care conţin Ni, în acestea fiind incluse şi cele datorate sârmelor ortodontice. Luând în calcul toate cazurile de alergie cunoscute şi documentate referitor la aliajul Wiron 99 al

Scanned with OKEN Scanner

firmei Bego, riscul este mai mic decât cel de a face o alergie alimentară.

În urma testărilor pe animale, compuşii minerali care conţin nichel, majoritatea hidrosolubili, s-au dovedit a fi toxici pentru embrion. În cadrul unor teste similare, s-a constatat că nichelul este cel care dă cele mai puternice reacţii (dintre elementele aliajelor de Ni-Cr, dar este necesar să se ia în calcul şi conţinutul de crom pentru o analiză corectă). Citotoxicitatea depinde în mare măsură de proporţia în care se găseşte elementul respectiv, studii recente arătând că Ni trebuie să fie sub 60%.

Ni este un element esenţial pentru organismul uman, care conţine aproximativ 10 mg Ni. Aportul zilnic este recomandat să fie de 100 µg pe zi, în special prin alimente. Compuşii minerali ai Ni sunt prost absorbiţi de la nivelul tractului intestinal şi aparent nu se acumulează în organism. Ei sunt eliminaţi în principal de rinichi. Intoxicaţiile cu Ni sunt în principal legate de tractul intestinal şi de sistemul nervos central. Pe de altă parte, compuşii organici ai Ni atacă mai mult plămânii, creierul, ficatul, rinichii, glandele suprarenale şi splina şi sunt foarte toxici, în timp ce pulberea de Ni acţioneaza la nivelul plămânilor.

Compuşii Ni sunt în general foarte hidrosolubili şi de aceea, în caz de coroziune, sunt antrenaţi rapid de salivă în tractul intestinal. Din acest motiv, timpul de contact cu celulele Langerhans prezente în mucoasa bucală şi care acţionează ca receptori este foarte scurt. Prin natura şi structura sa chimică, mucoasa orală permite o difuziune mai rapidă a ionilor de Ni decât pielea, riscul de sensibilizare în cavitatea bucală fiind extrem de mic. Nu există deocamdată

Scanned with OKEN Scanner

o descriere a acumulărilor de Ni de la nivelul organismului. În ciuda alergiilor relative frecvente la contactul dintre piele şi Ni, s-a observat clinic că utilizarea aliajelor de Ni-Cr în cavitatea bucală nu provoacă sistematic reacţii alergice.

Dacă am lua în consideraţie numai coroziunea iniţială în mediul bucal al aliajului stabil de NI-Cr (de ex. Wiron 88/Bego), pentru a se atinge nivelul zilnic recomandat al absorbţiei de Ni de 100 µg, ar trebui să se corodeze zilnic 25 cm^2 din acest aliaj. Trebuie ţinut cont şi de faptul că fenomenul de coroziune iniţială, respectiv eliberarea ionilor, scade rapid în primele ore şi în primele zile, iar după câteva zile sunt eliberaţi mult mai puţini ioni. Putem trage concluzia că o posibilă sensibilizare apare numai la persoanele foarte sensibile. Dat fiind cantităţile mici eliberate şi timpul biologic de înjumătăţire scurt al Ni trebuie exclus atacul sistemic toxic. Nu putem însă exclude o acţiune toxică locală, care poate aparea şi pentru alte metale. Un asemenea fenomen poate apărea în cazul finisării incorecte de către technician a piesei protetice.

Se ştie că Ni elementar este nociv pentru plămâni. Această informaţie a fost furnizată de industria oţelului. Muncitorii (de la turnătorii) sunt expuşi unor cantităţi semnificative de pulbere şi vapori de Ni. Acesta a fost punctual de plecare pentru demonstrarea aliajelor de Ni-Cr, fără a se lua în consideraţie următoarele elemente:

- Aceste concentraţii mari nu sunt atinse nici în laboratorul de tehnică dentară nici în cavitatea bucală;
- Aliajele luate în calcul sunt în majoritate oţeluri (aliaje ale fierului ce conţin 8-10% Ni), iar

Scanned with OKEN Scanner

proprietățile lor chimice sunt diferite de cele ale aliajelor dentare;

• În cavitatea bucală nu se eliberează particule (Ni elementar), ci ioni, în concentrații foarte mici;

• Difuziunea(resorbția) Ni şi a altor metale este în general mult mai însemnată la nivelul plămânilor decât la nivelul tractului gastro-intestinal. Aplicarea simplă a datelor obținute din industrie în cazul aliajelor dentare este o greşeală. Nici aplicarea inversă a raționamentelor nu este valabilă. Tehnicianul dentar trebuie să se protejeze de pulberile existente în laborator, oricare ar fi acestea. Se cunoaşte nocivitatea pulberilor de aliaje nenobile şi a materialelor de acoperire care conțin cuarț, dar nu se cunosc multe despre metalele nobile, răşini sau ceramici.

Nichelul în aliajele dentare

Aliajele de Ni-Cr conțin până la 70% Ni. În stomatologie sunt utilizate mai multe tipuri de aliaje care conțin Ni:

• Aliaje Ni-Cr-Fe (tip wipla, clasice), Ni 48-66%;

• Aliaje Ni-Cr, care conțin şi procente mici de Mo, Al, Mn, Be, Cu, Co, Ga, Fe pentru a îmbunătăți anumite proprietăți ale aliajului, Ni 48-66%

• Aliaje Co-Cr_Ni, utilizate în tehnologia protezei scheletate.

Eliberarea ionilor metalici din aceste aliaje este determinată de procentul de Cr, care trebuie să fie peste 20 %, pentru o pasivare corespunzatoare a aliajului. Cr, ca element în compoziția unui aliaj, îi creşte temperatura de topire şi proprietățile

Scanned with OKEN Scanner

mecanice, iar prin formare de oxizi creşte rezistenţa la coroziune şi legătura cu ceramica.

Un alt element, Be, a fost eliminat din compoziţia aliajelor actuale, deşi prezenţa lui scade temperatura de topire şi formează oxizi cu o bună compatibilitate cu ceramica, pulberile rezultate în urma prelucrării lui sunt foarte toxice.

Trebuie menţionat că aliajele tip wiplă utilizate în ortodonţie, sub formă de sârmă, benzi ortodontice sau brackets, eliberează mai mulţi ioni metalici în cavitatea bucală comparativ cu aliajele care se toarnă astăzi pentru proteza fixă, coroziune care este accentuată de lipituri şi contactul cu obturaţii cu amalgam. Deşi experimentele în laborator au alte rezultate, clinic nu au fost semnalate intoleranţe majore la aceste materiale.

Realizarea protezelor

Realizarea protezelor se poate obţine prin două procedee:

– se confecţionează iniţial elementele de agregare şi ulterior intermediarii (corpul de punte) care se solidarizează la elementele de agregare – caracterizează protezele parţiale fixe metalice şi pe cele metalo-polimerice, metalo-compozite şi metalo-ceramice;

– elementele de agregare se realizează concomitent cu intermediarii – se poate regăsi la punţile integral metalice, polimerice sau ceramice şi la scheletele metalice ale punţilor mixte.

Funcţiile unei proteze parţiale fixe sunt:

– închiderea breşei edentare cu refacerea consecutivă a continuităţii arcadei dentare şi a posibilităţii de transmitere sagitală a forţelor, imitând existenţa ariilor de contact;

Scanned with OKEN Scanner

– împiedicarea apariției migrărilor și basculărilor dentare;

– protecția crestei edentare și a paradonțiului dinților stâlpi de impactul alimenar din cursul masticației;

– refacerea planului de ocluzie denivelat.

Datorită diversității mare a formelor corpurilor de punte s-au impus o serie de criterii de clasificare a protezelor parțial fixe și a intermediarilor, și anume:

a. materialele din care acestea pot fi realizate;

b. aspectul mai mult sau mai puțin estetic;

c. raportul pe care intermediarii restaurărilor fixe îl pot avea cu mucoasa crestei alevolare;

d. tehnologia de elaborare.

a.după material, protezele pot fi confecționate:

- dintr-un singur material: - integral:
- proteze metalice;
- proteze ceramice;
- proteze polimerice;
- din două materiale: - mixte:
- proteze polimerice;
- proteze compozite;
- proteze ceramice;
- din mai multe materiale: la protezele prțiale mixte din două bucăți, când pe lângă aliajele din care este confecționat scheletul și materialele de placare, apare un al treilea material folosit la solidarizarea elementelor de agregare cu intermediarii – numit lot sau lipitură.

b.după raportul intermediarilor cu creasta: suspendate;

– punctiforme;

Scanned with OKEN Scanner

– tangenţiale;
– în semişa;
– în şa;
– intramucoase;
– intraalveolare.

c.după tehnologia de elaborare, se pot obţine prin:

– turnare – punţi metalice, schelete metalice ale protezelor parţiale mixte;
– frezare: - computerizată;
- prin copiere;
– polimerizare – proteze fixe polimerice şi/sau din materiale compozite;
– turnare şi coacere – proteze mixte metalo-ceramice;
– turnare şi polimerizare – proteze mixte metalo-polimerice şi/sau metalo-compozite;
– electroeroziune.

În categoria intermediarilor dintr-un singur material intră protezele fixe realizate din metal şi aliaje, polimeri şi materiale compozite, precum şi cele din ceramică, fiind cunoscute sub denumirea de restaurări fixe integral metalice, polimerice sau ceramice.

O lungă perioadă de timp, în zonele de sprijin protezele parţiale fixe metalice au fost dominate de concepţia suspendării corpurilor de punte. S-a constatat că forma intermediarilor suspendaţi nu este cea mai bună soluţie, deoarece în timpul igienizării, chiar dacă periuţa pătrunde sub ei, zonele de trecere între corpul de punte şi elementele de agregare, sunt dificil de curăţat, la acel nivel acumulându-se placa bacteriană. Din acest motiv, precum şi datorită faptului că unii pacienţi percep spaţiul de sub intrmediari cu disconfort, la protezele parţiale fixe metalice

Scanned with OKEN Scanner

turnate se recomandă realizarea unui contact tangent liniar cu creasta alveolară, iar la nivelul trecerii dintre intermediari şi elementele de agragare se modelează abraziuni cervicale largi. Intermediarii trebuie conformaţi convex în toate sensurile, astfel încât o periuţă înclinată la 45° să aibă acces, permiţând o igienizare optimă. Restaurările fixe integral metalice sunt indicate în zona de sprijin, având premolarul doi ca stâlpul mezial. Aceste restaurări fac parte din cadrul aparatului dento-maxilar, nu necesită preparaţii dentare cu sacrificii importante, fiind cele mai economice. De asemenea se dovedesc a fi cele mai longevive; rezultate bune se observă şi la starea de eutroficitate a ţesuturilor moi ce alcătuiesc câmpul protetic, chiar dupa 15-20 de ani de la confecţionarea lor.

În figura II.3.4. se prezintă o punte intermediară metalică.

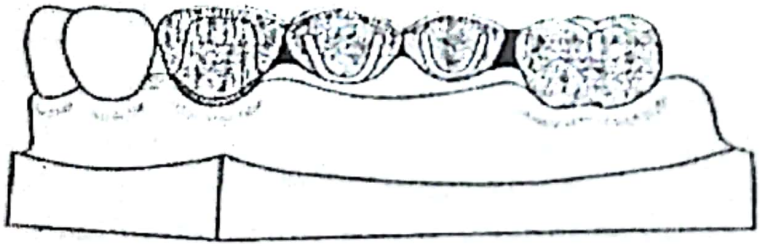


Fig. II.3.4. Macheta scheletului metalic al punţii intermediare.

Puntea intermediară a fost studiată cu metoda elementului finit pentru a observa influenţa diferitelor forţe de masticaţie asupra solicitărilor ce apar la nivelul acesteia.

Studiul punţii intermediare are următoarele etape:

a. măsurarea punţii intermediare;

Scanned with OKEN Scanner

b. construirea modelului 3D, pornind de la punctele măsurate;

c. analiza cu metoda elementului finit a solicitărilor din punte.

a. măsurarea punții intermediare

Aparatul utilizat la scanare se numeşte MODELA şi poate scana prin contact, în paşi succesivi, forma unui obiect solid. Norul de puncte identificate ca fiind solide este prelucrat matematic şi transformat într-o reprezentare virtuală tridimensională, conformă cu suprafața solidului scanat.

Înainte de începerea operațiunii de scanare, se ataşează unitatea senzorială cu capul de scanat. Scanarea se realizează, de obicei, dacă obiectul tridimensional are compoziția şi configurația astfel încât senzorii să poată să le perceapă. Presiunile senzorilor sunt de la câteva grame la zeci de grame, neputându-se scana obiecte a căror formă s-ar schimba la atingerea senzorilor. Presiunea de apăsare a senzorilor se poate modifica în funcție de compoziția materialului obiectului de scanat. Eroarea de scanare este în funcție de forma supusă scanării şi poate fi de maxim 0,5 mm, egală cu raza acului de palpare.

Aria maximă de scanare este de 150 mm pe direcția y, 100 mm pe direcția x şi 60 mm pe direcția z (înalțimea maximă).

Softul utilizat pentru scanare se numeşte Dr. PICZA şi permite scanarea cu schimbări parțiale a paşilor de scanare.

Instalația de scanare cuprinde următoarele elemente, conform imaginii din figura II.3.5.

Scanned with OKEN Scanner

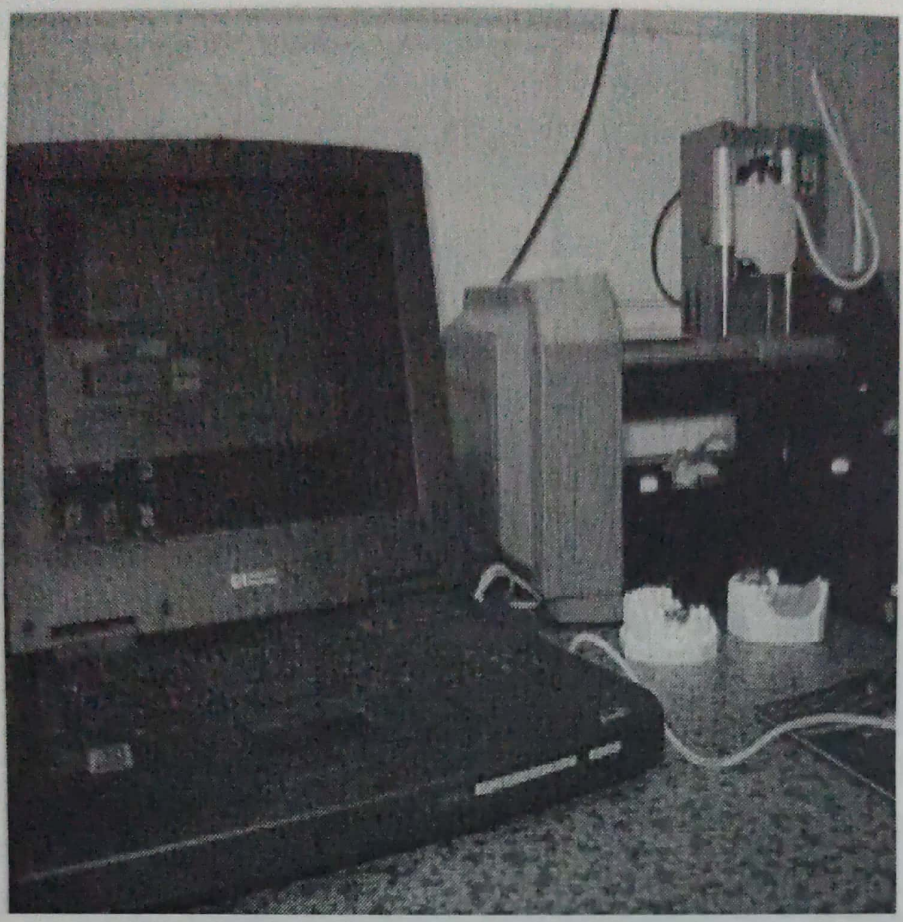
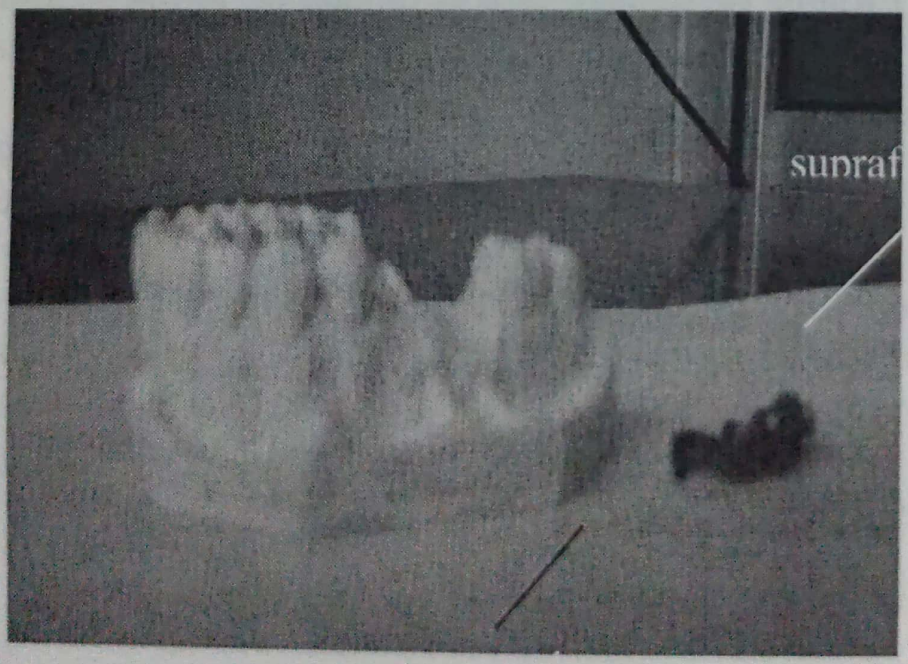


Fig. II.3.5. Instalația de măsurare.

În figura II.3.6. se prezintă puntea intermediară studiată, precum şi locul ocupat de aceasta pe maxilar.



Scanned with OKEN Scanner

Fig. II.3.6. Maxilarul şi puntea intermediară studiată.

La finalul scanării, din norul de puncte identificate ca solid, prin interpolare, este generată o suprafaţă virtuală , care poate fi reprezentată pe ecran ca în figura II.3.7.

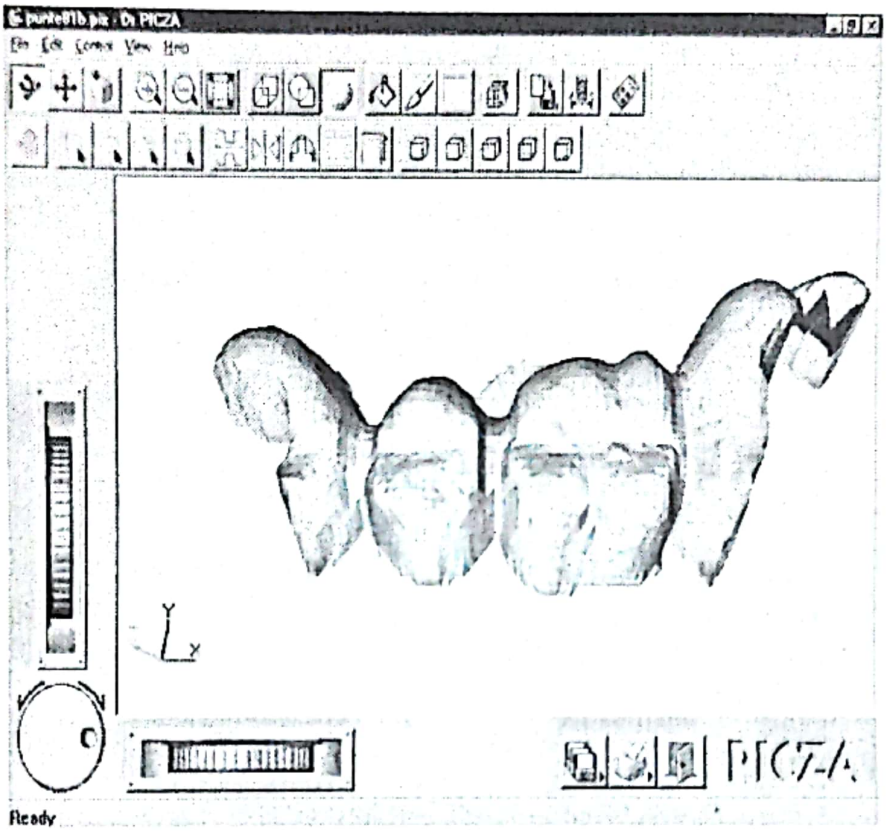


Fig. II.3.7. Reprezentarea suprafeţei scanate.

b. construirea modelului 3D, pornind de la punctele măsurate

Suprafaţa astfel măsurată trebuie transformată în solid pentru a putea fi studiată cu metoda elementului finit. Acest lucru se face prin importarea fişierului cu suprafaţa măsurată în Pro-Engeneering, prelucrarea suprafeţei prin metode specifice programului şi obţinerea solidului.

În urma prelucrărilor se obţine modelul 3D prezentat în figura II.3.8.

Scanned with OKEN Scanner

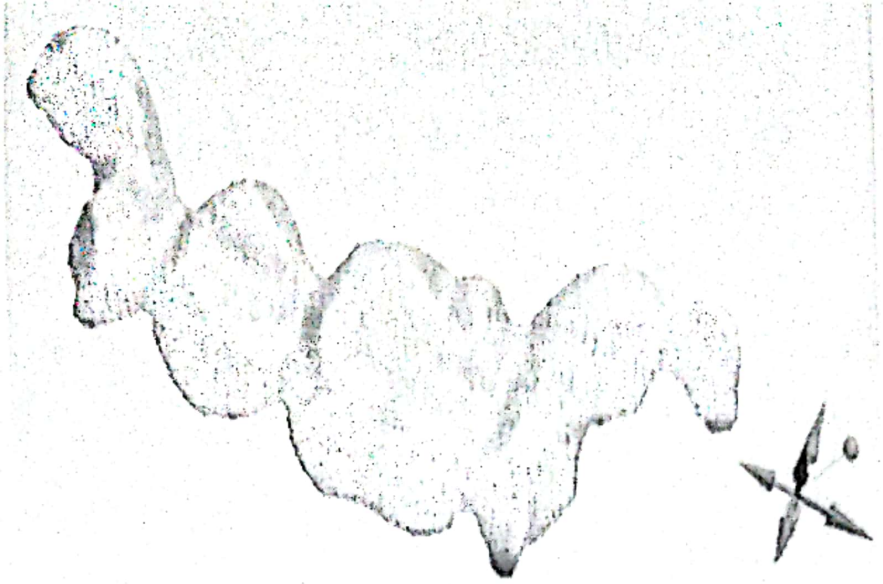


Fig II.3.8. Modelul 3D al plăcuței intermediare.

c. analiza cu metoda elementului finit a solicitărilor din puntea intermediară

Modelul 3D se importă în ANSYS, program de element finit în care se face studiul solicitărilor din puntea intermediară.

Analiza cuprinde următoarele etape:

1. atribuirea materialului pentru puntea intermediară;
2. discretizarea punții intermediare;
3. stabilirea restricțiilor;
4. stabilirea încărcărilor;
5. stabilirea rezultatelor ce se doresc a fi obținute.

1. Atribuirea materialului pentru punte.

Puntea intermediară se execută din material metalic. Proprietățile materialului sunt specificate în tabelul II.3.8.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.3.8.

Proprietatea	Dependența	Valoarea
Modulul de elasticitate	Temperatur-Independent	200,000.0 MPa
Coeficientul Poisson	Temperatur-Independent	0.3
Densitatea	Temperatur-Independent	7.85×10^{-6} kg/mm^3
Coeficientul de expansiune termică	Temperature-Independent	1.2×10^{-5} 1/°C
Conductivitate termică	Temperature-Independent	0.06 W/mm·°C
Căldura specifică	Temperature-Independent	434.0 J/kg·°C

2. Discretizarea punții.

Structura elementelor discretizate este prezentată în figura II.3.9., numărul de noduri fiind 81451, iar de elemente 53649.

Fig. II.3.9.. Discretizarea modelului de punte.

Scanned with OKEN Scanner

3. Stabilirea restricţiilor - presupune stabilirea condiţiilor de rezemare.

Având in vedere modul de fixare al punţii pe stâlpii de rezemare, restricţiile impuse sunt date de blocarea suprafeţelor ce se fixează pe bonturi (tabelul II.3.9. pentru figura II.3.10. a, respectiv tabelul II.3.10. pentru figura II.3.10. b).

Tabelul II.3.9.

Restricţia	Tipul	Reacţiunea	Vectorul reacţiune
"Fixed Support 2"	Suprafaţă fixată	100.0 N	[1.68×10^{-7} N x, 2.71×10^{-7} N y, 100.0 N z]

Tabelul II.3.10.

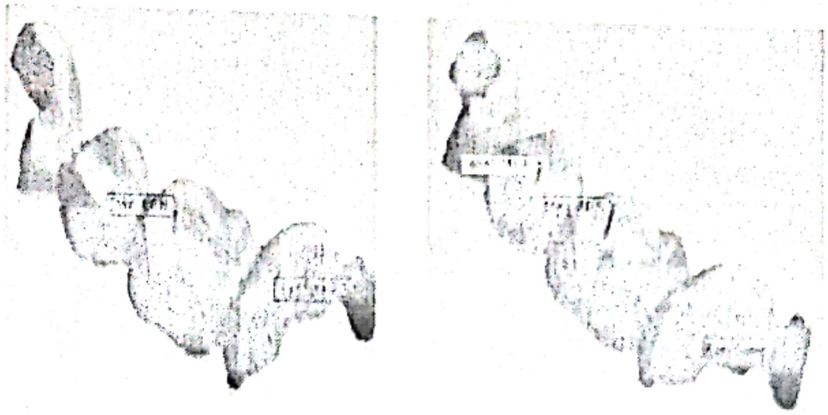
Restricţia	Tipul	Reacţiunea	Vectorul reacţiune
"Fixed Support 2"	Fixed Surface	400.0 N	[-1.27×10^{-6} N x, 2.7×10^{-6} N y, 400.0 N z]

4. Stabilirea încărcărilor exterioare.

La analiză s-a ţinut cont de posibilităţile de realizare a contactului între punte şi dinţii superiori, şi anume forţa de masticaţie se transmite printr-o singură suprafaţă de contact sau prin două suprafeţe de contact între dinţii superiori şi inferiori. În ambele situaţii s-au aplicat forţe pe zonele posibile de contact – figura a, b. Valorile

Scanned with OKEN Scanner

forțelor aplicate sunt în intervalul 50 – 400 N, pentru a studia influența acestora.



a. contact pe o suprafață; b. contact pe două suprafețe;

Fig. II.3.10. Aplicarea încărcărilor exterioare.

5. Stabilirea rezultatelor ce se doresc a fi obținute

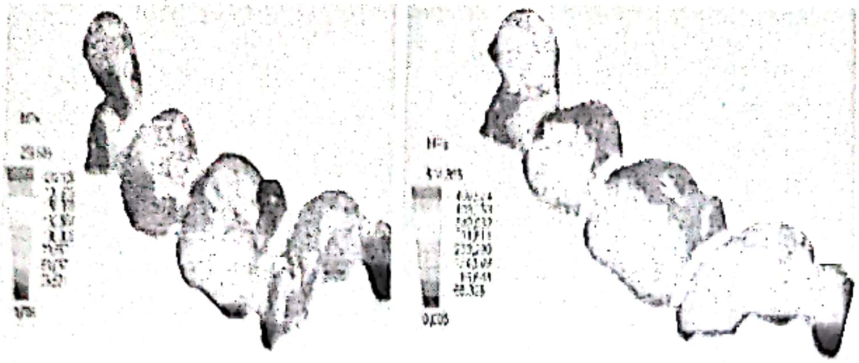
Din mărimile posibile a fi obținute prin analiză se aleg cele care prezintă interes pentru punțile intermediare metalice – tabelul II.3.11.

Tabelul II.3.11.

Solicitarea	Orientarea	O suprafață de contact		Două suprafețe de contact	
		Valoarea minimă	Valoarea maximă	Valoarea minimă	Valoarea maximă
"Equivalent Stress"	Global	5.69×10^{-3} MPa	238.65 MPa	5.31×10^{-3} MPa	524.9 MPa
"Equivalent Strain"	Global	2.85×10^{-4} mm/mm	1.19×10^{-2} mm/mm	2.66×10^{-4} mm/mm	2.62×10^{-2} mm/mm
"Total Deformation"	Global	0.0 mm	4.71×10^{-2} mm	0.0 mm	6.53×10^{-2} mm
"Directional Deformation x"	X Axis	-1.53×10^{-3} mm	1.63×10^{-3} mm	-1.53×10^{-3} mm	1.62×10^{-3} mm
"Normal Stress"	X Axis	-271.53 MPa	291.95 MPa	-357.3 MPa	234.05 MPa
"Normal Strain"	X Axis	-1.23×10^{-3} mm/mm	1.07×10^{-3} mm/mm	-1.25×10^{-3} mm/mm	8.16×10^{-4} mm/mm
"Directional Deformation y"	Y Axis	-2.27×10^{-4} mm	1.94×10^{-4} mm	-1.78×10^{-3} mm	9.92×10^{-4} mm
"Directional Deformation z"	Z Axis	-4.63×10^{-3} mm	4.58×10^{-3} mm	-6.39×10^{-3} mm	9.03×10^{-3} mm
"Strain Intensity"	Global	4.25×10^{-4} mm/mm	1.72×10^{-2} mm/mm	3.92×10^{-4} mm/mm	3.85×10^{-2} mm/mm
"Shear Stress"	XY Plane	-48.49 MPa	58.97 MPa	-53.86 MPa	93.2 MPa
"Shear Strain"	XY Plane	-6.3×10^{-4} mm/mm	7.67×10^{-4} mm/mm	-7.0×10^{-4} mm/mm	1.21×10^{-3} mm/mm

Scanned with OKEN Scanner

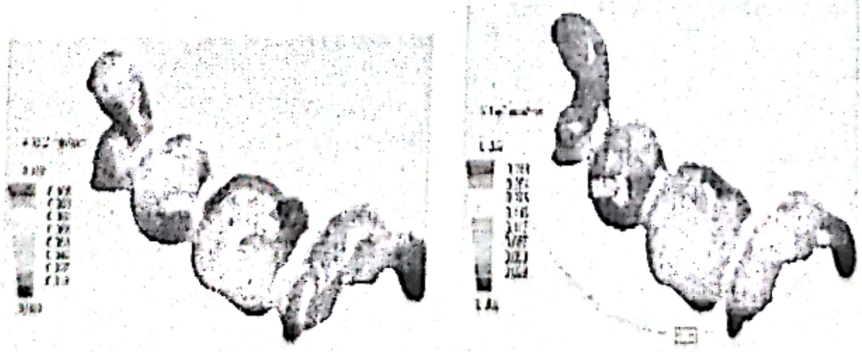
În figura II.3.11. se prezintă starea de tensiune pentru cele două situații de contact (sunt reprezentate solicitările pentru aceleași forțe de încărcare).



a. o suprafața de contact; b. două suprafețe de contact;

Fig. II.3.11. Distribuția de tensiuni von Mises.

În figura II.3.12. se prezintă starea de eforturi pentru cele două situații de contact (sunt reprezentate solicitările pentru aceleași forțe de încărcare). Se constată faptul că în cazul contactului în două puncte situația, atât în cazul stării de tensiune cât și de eforturi, situația este mai favorabilă: apar solicitări mai mici având o localizare convenabilă. În cazul contactului unic, solicitarea maximă este localizată în zona de interfață dintre cei doi molari ai punții, unde există pericolul de amorse de fisuri.

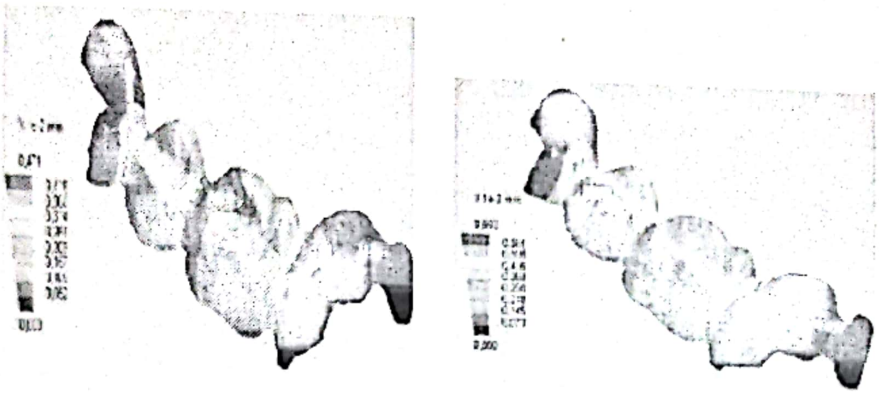


a. o suprafața de contact; b. două suprafețe de contact;

Fig. II.3.12. Distribuția de eforturi von Mises.

Scanned with OKEN Scanner

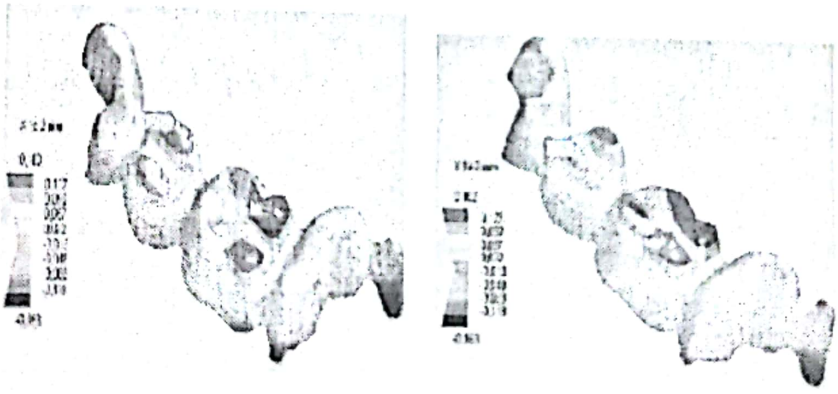
În figura II.3.13. se prezintă starea de deformații totale pentru cele două situații de contact (sunt reprezentate solicitările pentru aceleași forțe de încărcare).



a. o suprafața de contact; b. două suprafețe de contact;

Fig. II.3.13. Starea deformațiilor totale.

Deformațiile pe direcția axei 0x se prezintă în figura II.3.14.



a. o suprafața de contact; b. două suprafețe de contact;

Fig. II.3.14. Starea deformațiilor pe axa 0x.

Scanned with OKEN Scanner

a. o suprafaţa de contact; b. două suprafeţe de contact;

Fig. II.3.15 Starea deformaţiilor pe axa 0y.

Deformaţiile pe direcţia axei 0x se prezintă în figura II.3.14

a. o suprafaţa de contact; b. două suprafeţe de contact;

Fig. II.3.14 Starea deformaţiilor pe axa 0z.

În privinţa stării de deformaţie, se constată că cele două cazuri de contact nu influenţează distribuţia deformaţiilor, dar valoriile obţinute sunt de două până la de cinci ori mai mari.

Componenţa trusei de implanturi maxilo-faciale

Trusa de implante cranio-maxilo-faciale TI 1 reprezintă un sistem de osteosinteză pentru chirurgia craniană şi maxilo-facială, fiind destinat rezolvării chirurgicale a fracturilor complicate ale viscerocraniului, precum şi reconstrucţiei faciale în

Scanned with OKEN Scanner

cadrul clinicilor de chirurgie oro-maxilo-facială, care efectuează astfel de intervenţii chirurgicale. Trusa de implante constă în plăcuţe de diferite forme şi dimensiuni, de construcţie modulară, respectiv şuruburi de diferite diametre şi lungimi, a căror utilizare specifică este decisă de medicul specialist, în funcţie de natura şi extinderea defectului osos ce urmează a fi remediat.

Trusa de implante cranio-maxilo-faciale TI 1 se compune din plăcuţe cu grosimi de 0,85 mm şi 1,5 mm, de diverse forme şi şuruburi cu diametrul filetului ϕ 2,3 ± 0,2 mm, lungimea filetului de 8, 10 şi 12 mm, pasul filetului de 0,5 mm; elementele din componenţa acesteia sunt următoarele:

Plăcuţă PL 135D 170x42,5x21/6;

Plăcuţă PL 135S 170x42,5x21/6;

– Plăcuţă PD 161x20;

– Plăcuţă PCV R85x8;

– Plăcuţă PCO R85x8;

– Plăcuţă PX 14,5x8,5x6;

– Plăcuţă PL110D 30x12x5/3;

Fig.47. Elemente

– Păcuţă PL110S 30x12x5/3;

– Plăcuţă PL90D 24x6x4/2;

– Plăcuţă PL90S 24x6x4/2;

– Plăcuţă PD 30x6;

– Plăcuţă PD 24x4;

– Şurub SHA 2/12;

– Şurub SHA 2/10;

– Şurub SHA 2/8.

Elementele componente ale trusei sunt special concepute şi fabricate pentru a se putea

Scanned with OKEN Scanner

adapta la o gamă cât mai largă de conformații ale scheletului cranian, având prin urmare un caracter destul de general și o aplicabilitate extinsă.

Trusa de implante cranio-maxilo-faciale TI 1 face parte din categoria *Dispozitiv implantabil invaziv* clasa II B, *conform Anexei IX la Legea nr. 176/2000 privind dispozitivele medicale.*

Trusa de implante cranio-maxilo-faciale îndeplinește cerințele esențiale prevăzute în Anexa nr.1 *Legea 176 privind dispozitivele medicale* și în Anexa nr.1 *HG 190 privind stabilirea condițiilor de introducere pe piață și de utilizare a dispozitivelor medicale.*

Materialul folosit în cazul trusei de implante cranio-maxilo-faciale este Ti VT1-0 (SR ISO 5832-2: 1996). Compoziția chimică și proprietățile mecanice ale acestuia sunt atestate prin Certificatul de Calitate N 8/10-2003 în cazul tablelor folosite la confecționarea plăcuțelor și prin Certificatul de Calitate N 19/2003 în cazul sîrmelor folosite la confecționarea șuruburilor.

Materialul are proprietăți mecanice corespunzătoare, este biocompatibil, inoxidabil, nu se degradează și nu este toxic în mediul biologic. Implantele pot produce artefacte la investigații imagistice de tipul radiografiei, tomografiei computerizate și rezonanței magnetice.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

Materiale ceramice utilizate ca implanturi

III.1. Corelația între caracteristicile biomaterialelor ceramice și mediul uman

Problema majoră în proiectarea implantărilor constă în alegerea corectă a limitelor compoziționale ale materialelor și, în consecință, determinarea compatibilității dintre implant și țesutul uman. Nu există o metodă standard în privința testelor de compatibilitate, iar numărul de variabile implicate este de regulă mult mai mare decât problema tehnologică specifică.

De exemplu sângele uman are salinitatea egală cu 1/3 din cea a apei de mare, este stabil la 37^0C și conține enzime active (sistemul imunitar).

În consecință, corpul uman este unul dintre cele mai corozive medii pe care substanțele anorganice le poate întâlni. Mai mult, datorită diverselor procese metabolice care au loc în organism diferitele molecule complexe care pot înconjura o substanță îi modifică pentru totdeauna concentrația și forma (starea) acesteia. Acidul lactic produs de celulele musculare este un exemplu în acest sens. Important este și factorul timp în ceea ce privește compatibilitatea; interacția implant-țesut organic este o verigă intermediară (secvențială) a compatibilității și este o caracteristică care ține de caracteristicile pacientului.

Efectiv, limitele intervalului de bioactivitate în funcție de timpul în care se petrec reacțiile chimice depind de natura biomaterialelor. Hidroxiapatita, de exemplu, pierde o mare parte din rezistența sa mecanică în intervalul de timp cuprins între 20 și 30 luni de la implantare.

Scanned with OKEN Scanner

Dincolo de factorii chimici, receptivitatea țesutului depinde și de caracteristicile geometrice ale implantului, cum ar fi, de exemplu, forma, dimensiunea, raportul suprafață/volum etc. Acești factori vor determina în general starea de efort de la interfață și astfel pot interfera cu reacțiile de la interfață.

Porozitatea (și distribuția dimensională) a unui implant s-a dovedit că afectează procesul de interacțiune. S-a stabilit, de exemplu, că țesuturile biologice se vor dezvolta (vor crește) în porii mai mari de ≈ 120nm.

Biomateriale și comportamentul său în contact cu mediul uman

Biopolimerii sunt ușor asimilați "digerați" de corpul uman. Metalele, la rândul lor, sunt ușor corodate: concentrații mari de metale au fost detectate în apropierea suprafeței implantului metalic.

Însă implanturile din polimeri și metale sunt în general, considerate ca "temporare" datorită unei slabe adeziuni față de țesutul organic.

Titanul este considerat bioinert datorită unui strat subțire de oxid de titan care se formează pe suprafața sa. Cu toate acestea unele studii au arătat că titanul poate fi absorbit de organism în același mod ca și mercurul sau alte metale grele care sunt absorbite în organismul uman.

Unele cercetări au depistat un nivel alarmant de mare de titan în sistemul nervos după 20 săptămâni de la implant.

Pe de altă parte materialele bioactive, ca de exemplu ceravitalul, bioglassul sau hidroxiapatita dezvoltă un strat intercrescut la interfață care are o rezistență de 5-10 MPa.

Scanned with OKEN Scanner

Ceramicile bioinerte (ZrO_2, Al_2O_3, SiC, Si_3N_4) deşi nu dezvoltă o interfaţă rezistentă nu eliberează (nu pune în libertate) ioni în mediu intern.

Această caracteristică valoroasă este în compensaţie faţă de performanţele mecanice mai slabe comparativ cu metalele. Un compromis între cele două situaţii ar fi implantul metalic acoperit cu un strat bioactiv de ceramică, deşi în acest caz apar în plus anumite cerinţe (condiţii): adeziunea stratului ceramic la metal, creşterea costului de procesare etc.

Carbonul vitros şi compozitele carbon fibre de carbon se utilizează pentru obţinerea implanturilor dentare sau a valvelor cardiace datorită biocompatibilităţii acestora, stabilităţii şi unei tehnologii de obţinere simple. Carbonul vitros se obţine prin degradarea termică a polimerilor organici, cum ar fi fenolformaldehida. El este un material inert chimic, are densitate scăzută, este dur şi rezistent. Elasticitatea compozitelor carbon / carbon în contact cu osul a fost factorul hotărâtor care l-a recomandat pentru a fi utilizat ca proteză de şold. Există unele păreri conform cărora implantul din carbon ar putea fi carcinogen dacă obţinerea sa este necorespunzătoare adică dacă este purtător de grupe aromatice care se pot pune în libertate.

Alumina (Al_2O_3) de puritate 99,8% şi sinterizată la min. 1600^0C şi cu suprafaţa foarte netedă este folosită în chirurgie pentru înlocuirea parţială sau totală a şoldului. Pentru realizarea unei fricţiuni scăzute între suprafeţele de alumină / alumină nu este nevoie de un alt lubrifiant decât apa.

Scanned with OKEN Scanner

Hidroxiapatita ($Ca(PO_4)_3OH$ / $Ca_5(PO_4)_6OH_2$). Multe materiale bioceramice au proprietatea de a dezvolta pe suprafaţa lor un strat subţire de hidroxiapatită atunci când acestea sunt expuse în fluid uman.

Fibrele de colagen încorporate în acest mineral anorganic dezvoltă o puternică legătură mecanică între implant şi ţesutul organic gazdă, care se reflectă într-o bună fixare bioactivă.

Biosticlele de tipul cerovitalului şi Bioglassului 45S5 sunt atât de bioactive încât la o oră după implantare se formează un strat gros de 500 nm pe suprafaţa lor, strat care este un precursor al procesului de creştere a osului. Există păreri, de asemenea, că pe suprafaţa materialului Bioglass 45S5 se pot dezvolta şi ţesuturi organice moi.

Modificări morfologice şi compoziţionale ale biomaterialelor în contact cu fluidul uman

În contact cu lichidul fiziologic (fluid de tip uman) fosfatul de calciu suferă anumite modificări ale dimensiunii cristaline şi de compoziţie (are loc o creştere a concentraţiei de carbon.

Pentru a se evidenţia acest comportament s-au folosit două probe de fosfat de calciu cu grosimea de 0,4 μm depuse în plasmă pe un suport de sticlă. Depunerile obţinute în plasmă au fost tratate termic ulterior la temperaturi diferite: una la 700^0C şi cealaltă la 850^0C pentru creşterea cristalinităţii.

După imersare într-un lichid uman simulant care conţine $CaCl_2$, săruri de sodiu ($NaHCO_3$, NaCl, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$), KCl $MgSO_4$, amino acizi, vitamine, glucoză, piruvat de sodiu etc., s-a urmărit evoluţia acestora după o săptămână de la imersare,

Scanned with OKEN Scanner

Analizele de reze X au pus în evidenţă o creştere a cristalelor de la 54,7 nm (existente înainte de imersare) la 59,5 nm după imersare - pentru proba tratată la 700^0C şi, respectiv, de la 58,9 nm la 63,8 nm – pentru proba tratată la 850^0C. Determinările de spectroscopie fotoelectronică în raze X au evidenţiat de asemenea o creştere a conţinutului de carbon după imersia în lichidul fiziologic timp de o săptămână creşteri care au fost atribuite legăturilor C-C şi C-H. Nu se constată modificări ale valorii raportului Ca/P.

Totodată, determinările de umectabilitate, prin măsurarea unghiului de contact în soluţie de apă dublu distilată iodură de metil şi glicerină, nu au evidenţiat modificări ale energiei de suprafaţă după imersia probelor în lichidul fiziologic.

Hidroxiapatita obţinută prin depunere în plasmă sub formă de peliculă şi tratată apoi la 650^0C pentru creşterea gradului de cristalinitate suferă, în contact cu lichidul uman simulant, modificări morfologice şi structurale.

Lichidul uman simulant constă dintr-o soluţie, în apă distilată, de NaCl, $NaHCO_3$, KCl, $K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 la un pH de 7,25 similară în compoziţie şi concentraţie cu plasma umană.

Iniţial hidroxiapatita prezintă o morfologie formată din pori şi particule amorfe distribuite într-o masă cristalină prezentă în proporţie de 60% - fig. III.1.a.

Scanned with OKEN Scanner

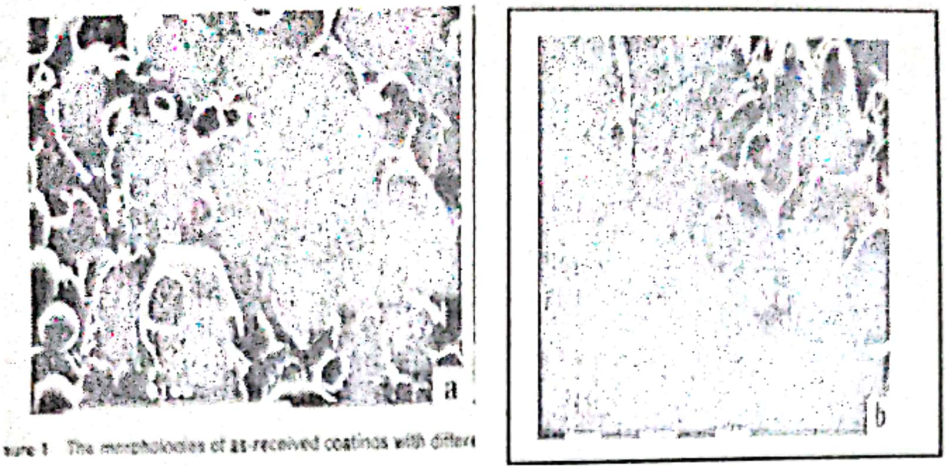
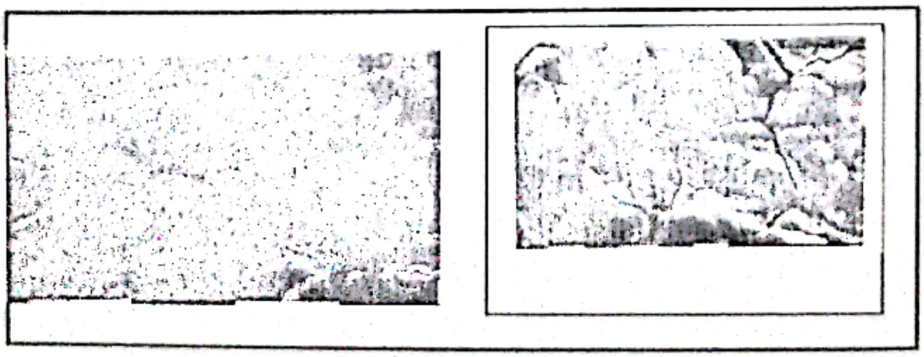


Fig.III.1. Imagine SEM a morfologiei particulei de hidroxiapaptită obţinută prin depunere în plasmă: a-iniţia,; b-după 6 ore de la imersie.

După 6 ore de imersie în lichidul uman simulant o parte din stratul exterior este dezvoltat în mare măsură, observându-se prezenţa doar a câtorva formaţiuni cristaline în imediata vecinătate a suprafeţei dezvoltate – fig. III.1.b.

După 12 ore de la imersare, apare şi un strat granular bine definit (fig. III.2.a) la baza suprafeţei atacate în prima parte a procesului de imersare, strat granular care se dezvoltă la perioade mai mari de imersie – fig. III.2.b (la 24 ore de la imersie în lichidul uman simulant), când se observă existenţa unui strat închis la culoare, cu grosimea de 2,5 μm.



a **b**

Scanned with OKEN Scanner

Fig.III.2. Imagine SEM a morfologiei hidroxiapatitei: a. după 12 ore de la imersie; b. după 24 ore de la imersie.

Imaginea prezentată în Fig. III.2.b, arată o morfologie total schimbată față de morfologia evidențiată în fig. III.2.a corespunzătoare hidroxiapatitei obținută prin depunere în plasmă și fără a fi imersată în lichidul uman simulant, fără însă ca să se modifice valoarea raportului Ca/P.

Se poate concluziona că informațiile obținute în urma experimentărilor în vitro reflectă comportarea în vitro a modificărilor structurale care au loc la suprafața materialelor bioactive.

III.2. Clasificarea biomaterialelor ceramice

După origine biomaterialele sunt:

a. naturale- proteine (keratină, fibrinogen, colagen, gelatină) și fibre proteice (mătase, lână, păr), catgut, polizaharide (bumbac, materiale celulozice, dextran, amilază), metale (Titan, Nichel, Magneziu, Zinc, etc);

b. sintetice- polimeri și combinații ale acestora, aliaje a unor metale, sticle, materiale ceramice și compozite.

Institutul American de Fizică a propus în anul 1996, ca biomaterialele naturale să se numească biomateriale, spre a le deosebi de cele sintetice, numite și materiale biomedicale.

După compoziția chimică materialele sunt:

a. metale și aliaje - au conductibilitate electirică și termică bună, rezistență mecanică și

Scanned with OKEN Scanner

rigiditate mare, ductibilitate și rezistență la șocuri; sunt folosite în ortopedie, chirurgie orală și maxilo-facială, în chirurgia cardiovasculară;

b. polimeri – au conductibilitate electrică, termică și rezistență mecanică slabă, nu se pot prelucra la temperaturi mari, sunt foarte ductili, plastici și rezistenți la șocuri; sunt folosiți în aplicații medicale - de exemplu hidrogelurile sunt structuri polimerice reticulare utilizate pentru lentile de contact, membrane pentru hemodializă, înlocuiri de coarde vocale, piele artificială, tendoane;

c. materiale compozite- au proprietăți foarte diferite, în funcție de combinația de materiale din care sunt formate, cum ar fi metal/metal, metal/polimer, polimer/polimer, polimer/ceramică, etc.

d. materiale ceramice – au rezistență mare raportată la masă, rigiditate și rezistență la șoc, rezistență la coroziune. Sunt utilizate în dentistică, oftalmologie, ca instrument pentru diagnosticare, termometre, fibre optice pentru endoscopie.

După timpul de şedere în organism biomaterialele sunt:

a. temporare- fire de sutură, proteze esofagiene, unele proteze ortopedice, sonde pentru diagostic, seringi, catetere

b. permanente- fire de sutură (depinde de tipul de operație), bypass-uri, valve cardiace, proteze ortopedice, lentile intraoculare;

După scopul aplicație medicală sunt:

a. biomateriale pentru înlocuire de țesut dur- în ortopedie, dentistică;

Scanned with OKEN Scanner

b. biomateriale pentru înlocuire de țesut moale- în cardiologie, oftalmologie;

c. biomateriale cu funcții specifice- membrane pentru transport de medicamente și sânge, membrane de dializă, stimulare cardiacă, plămân artificial, biomateriale de diagnostic, terapie, instrumentație;

După localizare biomaterialele pot fi:

a. intracorporale- realizate sub formă de dispozitive complexe de stimulare a proceselor fiziologice (rinichi artificiali pentru dializa sângelui, plămân artificial de oxigenare a sângelui, inimă artificială, pancreas artificial pentru eliberare de insulină), sub formă de dispozitive semipermanente sau pentru dispozitive temporare;

b. paracorporale-utilizate la interfața cu mediul biologic

c. extracorporale - utilizate pentru transportul sângelui și a lichidelor transfuzabile, containere farmaceutice, tuburi, seringi, instrumente chirurgicale, materiale de împachetare (sterile și nesterile)

După interacție cu organismul se cunosc materiale:

a. bioinerte - care nu provoacă răspuns (sau provoacă răspuns minim) din partea gazdei, deci nu interacționează cu țesutul viu cum ar fi-porțelanul dentar sau unele biosticle, în contact direct cu osul sau separate de acestea printr-un strat subțire;

b. bioactive - care presupun interacțiuni fizico-chimice cu țesutul viu și dau răspunsuri benefice, refacerea în zona de contact și stimularea creșterii de celule endoteliale

Scanned with OKEN Scanner

c. biotolerate - separate de organism printr-o interfață suficient de groasă încât nu apar perturbări importante de compatibiliate cu acestea;

d. bioresorbabile - supuse unui proces de dizolvare/resorbție după introducere în organism, sunt treptat înlocuite prin avansul țesutului viu

e. hibride - care presupun asocierea unui material inert cu celule vii.

III..3. Tipuri de bioceramici

III.3.1. Bioceramici inerte

Clasificarea biomaterialelor; tipuri de legătura biomateril – țesut

Nr.	Tip biomaterial / tip legătură	Exemple
.	Biomateriale aproape inerte, *dense , neporoase* - se leagă de țesut prin creșterea osului în neregularitățile suprafeței. - se fixează prin cimentarea dispozitivului în țesut sau prin presare într-un defect al țesutului (fixare morfologică).	Al_2O_3 (monocristalin și policristalin).
.	Biomateriale aproape inerte, *poroase* - are loc creșterea osoasă în porii materialului care determină legarea mecanică a osului de material *(fixare biologică)*.	Al_2O_3 (poroasă policristalin) Acoperiri poroase de HA pe metale.
.	Biomateriale cu suprafețe reactive, *dense, neporoase* - se leagă direct de țesut prin legături chimice (fixare bioactivă).	Ceramici, sticle, vitroceramici bioactive, HA.
.	Biomateriale resorbabile, dense sau poroase - sunt astfel proiectate încât să fie încet înlocuite de țesutul osos.	Fosfat tricalcic Săruri mixte cu fosfați de calciu.

3.1.1. Biomateriale oxidice inerte dense

În categoria materialelor (cvasi)-inerte sunt incluse alumina, porțelanul, carbonul vitros etc.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste materiale, biologic inactive şi netoxice, sunt caracterizate de o foarte scăzută viteză de dizolvare în corpul uman, în marea majoritate a cazurilor aceasta fiind nulă. Produsele de degradare ale materialelor implantate sunt uşor metabolizate prin mecanisme naturale de reglare ale corpului uman.

Alumina (sub forma α - Al_2O_3) de înaltă densitate şi înaltă puritate (> 99,5%) a fost primul material bioceramic utilizat pe larg în diverse aplicaţii clinice. Este utilizat pentru realizarea de proteze de şold şi implanturi dentare datoritã combinaţiei unor proprietăţi excelente: rezistenţa la coroziune, compatibilitatea bunã, rezistenţă mare la uzurã, deosebite proprietăţi mecanice. Principalele proprietăţi care conferă aluminei calitatea de biomaterial sunt:

- Grad înalt de stabilitate în condiţii fiziologice,
- Rezistenţă foarte bună la uzură,
- Posibilitatea de a se obţine suprafeţe foarte netede după prelucrarea prin polizare.

Fasonarea dispozitivelor sau implanturilor din aluminã se face, de regulã, prin presare izostaticã; prelucrările finale ale acestora se fac fie pe semifabricatul crud fie pe produsul sinterizat, cu scule diamantate. Deşi produsele din aluminã sunt inerte din punct de vedere chimic şi au caracteristici de duritate aproape de acelaşi ordin de mãrime cu diamantul, suprafaţa acestora poate fi foarte uşor contaminatã cu diferite impurităţi. Cea mai obişnuitã sursã de contaminare o reprezintã reziduurile reţinute dupã tãierea cu un cuţit sau disc diamantat. Din substratul metalic care susţine scula diamantatã se pot transfera contaminanţi în stratul ceramic dur. De asemenea,

Scanned with OKEN Scanner

trebuie evitate zgârieturile superficiale care pot fi amorse de propagare a fisurilor la aplicarea unei sarcini exterioare. De aceea, înaintea utilizării acestor tipuri de implanturi se impune curățirea și condiționarea suprafeței acestora.

Deși unele implanturi dentare sunt realizate din aluminã monocristalinã (safir), cele mai numeroase dispozitive sunt realizate din aluminã policristalinã de tip α - Al_2O_3 cu cristalite foarte fine, cu un procent scãzut de MgO (< 0,5%).

Proprietățile mecanice ale α - A_2O_3 policristaline sunt dependente de mărimea grăunților și de procentul de adaos de sinterizare (puritate). Astfel alumina cu o dimensiune medie a grăunților < 4 μm și o puritate > 99,7 % prezintă o bunã rezistență la flexiune și o excelentã rezistență la compresiune. Aceasta, precum și alte proprietăți fizice, sunt sumarizate în Tabelul 3.1.1.

Tabelul 3.1.1. – Caracteristici fizice ale bioceramicilor pe bazã de aluminã și zirconie parțialã stabilizatã

Caracteristica	Bioceramici pe bază de Al_2O_3	Al_2O_3 Conf.ISO 6474	ZrO_2 partial stabilizat	Os cortical	Os spongios
Coținut (% gr.)	Al_2O_3 > 99,8	Al_2O_3 ≥ 99,50	ZrO_2 > 97		
Densitate	> 3,93	≥ 3,90	5,6 – 6,12	1,6 – 2,1	
Dimensiune medie grăunți μm	3 – 6	< 7	1		
Rugozitatea suprafeței,R_a μm	0,02		0,008		
Duritate (Vickers), HV	2300	> 200	1300		
Rezistența la compresiune MPa	4500				2 – 12
Rezistența la încovoiere MPa550	400	1200	50 – 150		
Modul Young GPa	380		200	7 – 25	0,05 – 0,5
Tenacitatea la rupere K_{IC} MPa.m$^{1/2}$	5 – 6		15	2 – 12	
Propagarea fisurilor (fără unitate de măsură)	30 – 52		65		

Scanned with OKEN Scanner

O creştere a dimensiunilor grãunţilor la peste 7 μm poate conduce la scãderea proprietãţilor mecanice cu aproximativ 20%. De asemenea, concentraţiile înalte de adaosuri de sinterizare trebuie evitate deoarece acestea pot rãmâne la limitele intergranulare, ceea ce determinã diminuarea rezistenţei la oboseală, în special într-un mediu fiziologic coroziv.

Alumina este utilizatã în chirurgia ortopedicã datoritã:

- formãrii unei capsule fibroase foarte subţiri care permite fixarea fãrã ciment a protezelor;
- coeficientului de frecare deosebit de scãzut şi rezistenţei la uzurã.

Proprietãţile tribologice deosebite (frecare şi uzurã) ale aluminei se manifestã doar când dimensiunile grãunţilor sunt mai mici de 4 μm, iar granulaţia este omogenã şi uniformã. Aceste condiţii conduc la valori foarte scãzute ale rugozitãţii suprafeţei (Ra ≤ 0,02 μm, Tabel 3.1.1.). Dacã în structurã sunt prezenţi grãunţi de mari dimensiuni, ei pot ieşi din aceasta şi conduc la uzura rapidã prin frecãri locale şi abraziune la locul implantãrii.

Capul femural şi acetabula (partea fixã) a unei proteze totale de şold produse din aluminã, fig. 3.1.1., trebuie sã aibe un grad înalt de sfericitate precum şi suprafeţe perfect netede; acestea se pot produce prin polizarea şi lustruirea împreunã a celor douã pãrţi, fixã şi mobilã.

Scanned with OKEN Scanner

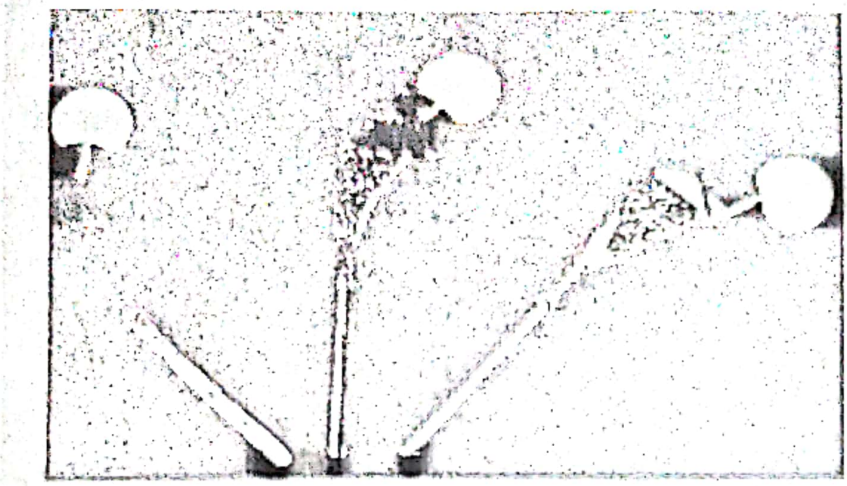


Fig. 3.1.1. – Capete femurale din aluminã utilizate în proteze totale de şold.

Aceste douã componente trebuie sã se uzeze împreunã. Coeficientul de frecare al unei legãturi aluminã – aluminã descreşte în timp, pe termen lung, şi se apropie de valorile normale pentru o legãturã osoasã. Acesta conduce la uzura suprafeţelor de articulaţie aluminã – aluminã, uzurã care este însã de circa 10 ori mai micã decât la o articulaţie metal – polietilenã (Fig. 3.1.2.).

Rezultatele pe termen lung sunt, în general, excelente, în special pentru pacienţii tineri.

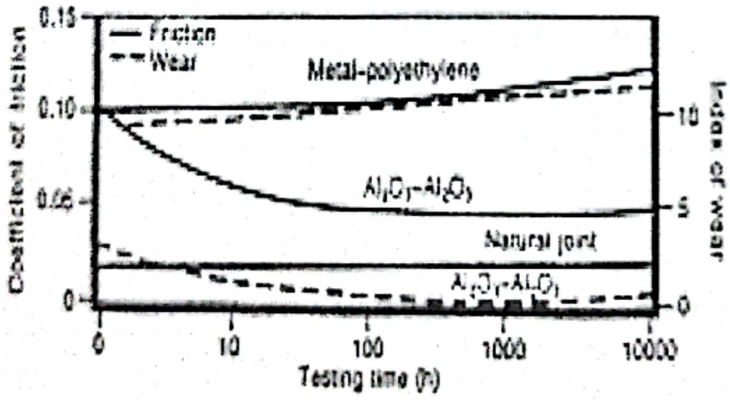


Fig. 3.1.2. – Dependenţa de timp a coeficientului de frecare (-) şi a indicelui de

Scanned with OKEN Scanner

uzurã (---) al unor legãturi aluminã – aluminã şi respectiv , metal – PE (testare in vitro).

Alte aplicaţii clinice ale protezelor de aluminã include proteze de genunchi, şuruburi, proteze dentare, punţi alveolare (os maxilar), reconstrucţii maxilo-faciale, substituţii osoase pentru osicule din urechea mijlocie, înlocuiri de segmente de oase, implanturi dentare , etc (v. de exemplu, în fig. 3.1.3. tipuri de implanturi din biomateriale inerte).

Bioinert ceramics

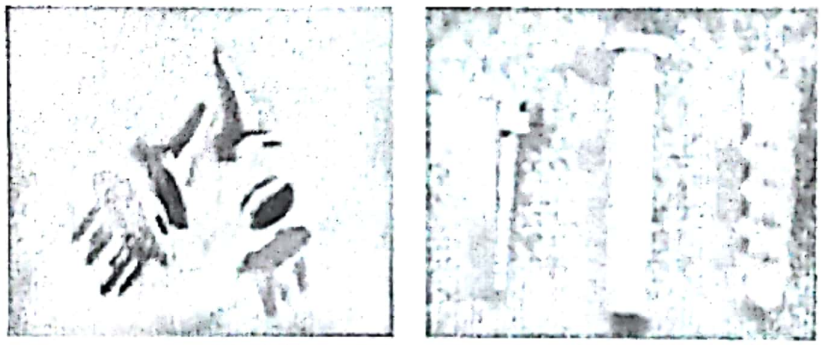


Fig. 3.1.3. Tipuri de implanturi din biomateriale inerte.

3.2. Biomateriale oxidice inerte poroase

Diverse studii au arãtat cã acolo unde cerinţele mecanice nu sunt esenţiale, biomaterialele poroase pot furniza implanturi funcţionale.

Când dimensiunile porilor depãşesc 100 µm ţesutul osos va creşte (v. fig. 3.2.4.) în porii interconectaţi de la suprafaţa unui implant.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 3.2.4. Proces osteoinductiv.

În felul acesta țesutul osos își va menține vascularizația și viabilitatea pe termen lung. În acest mod implantul servește ca o punte structurală, sau model pentru formarea osului –fig. 3.2.5.

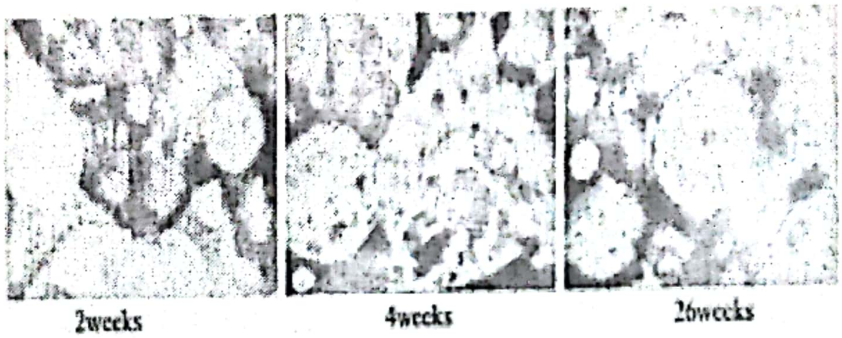


Fig. 3.2.5. Formarea osului la diferite perioade de timp, de la operație.

Asemenea biomateriale se obțin prin turnare în forme de CaO cu pori interconectați și de anumite dimensiuni. Ele se pot obține prin turnare din: α - Al_2O_3, TiO_2, fosfați de calciu, poliuretan, cauciuc siliconic, polimetacrilat de metil (PMMA), aliaje Co-Cr. Materialele turnate în forma de oxid de calciu reproduc, la suprafața lor, structura poroasă a formei de calciu în care s-a efectuat turnarea, după îndepărtarea cu ușurință a CaO din stratul superficial prin dizolvare cu HCl diluat.

Materialele pot fi făcute poroase și prin utilizarea unui agent de spumare sau gazofor (la încălzire) adecvat. De exemplu, alumina și aluminații de calciu au fost produse în acest mod prin amestecarea de carbonat de calciu cu pulbere

Scanned with OKEN Scanner

de aluminã foarte finã. Prin ardere timp de 20 ore la 1450 – 1500^{0}C s-a obținut un material poros cu dimensiuni ale porilor și o porozitate (33 – 48%) determinate de mărimea și concentrația particulelor inițiale de carbonat de calciu.

III.3.2. Materiale ceramice bioactive

Sticle și vitroceramici aflate în uz clinic

Sticlele și vitroceramicele prezentate în Tabelul nr. 3.2.3. se află deja în uz clinic și se folosesc la realizarea de oase artificiale. Toate sunt bazate pe compoziții din sistemul CaO-SiO_2-P_2O_5 dar constau din diferite faze și astfel prezintă caracteristici diferite.

- **Bioglass:** prezintă o bioactivitate așa de înaltă încât se poate lega chiar și de țesuturi moi, deși rezistența mecanicã nu este pe măsurã. Se utilizează la realizarea de oase artificiale pentru urechea mijlocie și de implanturi pentru menținerea marginilor alveolare.
- **Ceravital:** prezintă o bioactivitate și proprietăți mecanice medii. Se folosesc la realizarea de oase artificiale pentru urechea mijlocie.
- **CeraboneA-W:** aratã o destul de bunã bioactivitate, rezistențã mecanicã mare (rezistențã mare la rupere și redusã la oboselalã). Se folosesc pentru realizarea de vertebre artificiale, interstiții iliace, intervertebrale și spinodale. În Figura 3.2.1 sunt arãtate câteva tipuri de oase artificiale realizate de Cerabone A-W.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 3.2.1.Produse realizate din Cerabone A-W:

- interstiții iliace (stânga),
- vertebre artificiale (centru, sus),
- interstiții spinodale (centru jos),
- interstiții intervertebrale (dreapta).

În figura 3.2.2. este arătată legătura cu osul înconjurător la substituirea unei vertebre lombare (la oaie) cu o vertebră artificială din Cerabone A-W.

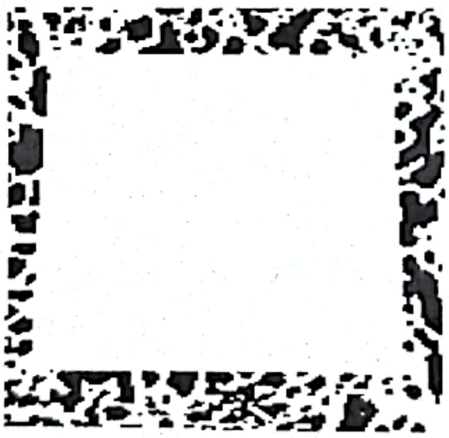


Fig. 3.2.2. Fotografie în raze X a unei vertebre artificiale din Cerabone A-W, substituită unei vertebre de oaie şi legată de osul spongios încnjurător.

- **Implant L 1**: este compus din acelaşi tip de faze cristaline ca şi Cerabone A-W dar faza

Scanned with OKEN Scanner

vitroasã este întrucâtva diferitã. Materialul se obţine prin tratamentul termic al unei pulberi de sticlã, pe când Cerabone A-W se obţine prin tratamentul termic al unui semifabricat compact. Implant L1 aratã o mai slabã rezistenţã mecanicã; se foloseşte ca implant maxilo-facial.

- **Bioverit:** prezintã o înaltã bioactivitate şi o bunã prelucrabilitate. Se foloseşte la realizarea de vertebre artificiale.

Pentru aplicaţii care necesitã rezistenţe mecanice mari, cum ar fi rãdãcini de dinţi, au fost dezvoltate materiale compozite ale acestor sticle şi vitro-ceramici bioactive cu substraturi metalice sau ceramice, fibre şi particule; acoperiri din sticle bioactive pe oţel inox, Cerabone A-W ranforsat cu particule de ZrO_2 şi Ceravital ranforsat cu particule de Ti sunt doar câteva exemple. Dintre acestea vitro-ceramica de tip A-W ranforsatã cu 30% particule de ZrO_2 prezintã o rezistenţã la întindere de cca. 600 MPa, care este mai mare decât a aluminei dense sinterizate, prezentând în acelaşi timp şi o foarte bunã bioactivitate.

Notã: - în Tabelul 3.2.3. fazele prezente în constituţia materialelor bioactive prezentate corespund urmãtoarelor formule chimice aproximative:

- apatita: $Ca_{10}(PO_4)_6(O.F_2)$: - β - wolatonit: $CaO.SiO_2$;
- flogopit $(Na,K)Mg_3(AlSiO_{10})F_2$

Tabelul 3.2.3. : - Sticle si vitroceramice bioactive în uz clinic

Scanned with OKEN Scanner

Compoziţie	Bioverit (% gr.)	Bioglass 45S5 (% gr.)	Cerovital (% gr.)	Cerabone A-W (% gr.)	Implant L1 (% gr.)
Na_2O	3 – 8	24,5	5 – 10	0	4,6
K_2O	0	0	0,5 - 3,0	0	0,2
MgO	2 – 21	0	2,5 – 5,0	4,6	2,8
CaO	10 – 34	24,5	30 – 35	44,7	31,9
Al_2O_3	8 – 15	0	0	0	0
SiO_2	19 – 54	45,0	40 – 50	34,0	44,3
P_2O_5	2 – 10	6,0	10 – 50	16,2	11,2
CaF_2	3 – 23	0	0	0,5	5,0
Faze	Apatite flogopit sticlă	Sticlă	Apatite sticlă	Apatite β - wolastonit sticlă	Apatite β - wolastonit sticlă
Rezistenţa la întindere, Mpa Rezistenţa la compresiune, MPa Modul Young, GPa *Parametru fisurare (Weibull),n*	100 – 160 500 70 – 88 -	42 - 35 -	100–150 500 - -	220 1060 117 33	170 - - -

3.2.3. Materiale bioactive de ultimă generaţie

3.2.3.1. Vitroceramici feromagnetice bioactive

Tumorile canceroase au un potenţial redus de supravieţuire în urma unui tratament termic la 42 – 45^{0}C, faţă de ţesuturile normale. Vitroceramicile bioinerte şi bioactive, care pot fi încălzite datorită pierderii histerezisului magnetic prin absorbţia unei energii electromagnetice, sunt capabile să introducă un tratament hipertermic local al cancerului.

Este de aşteptat ca o vitroceramică feromagneticã şi bioactivă în acelaşi timp care să conţină magnetita (Fe_3O_4) într-o matrice pe bază de CaO şi SiO_2, să poată fi obţinută prin cristalizarea

Scanned with OKEN Scanner

unei sticle pe bază de CaO şi SiO_2 care conţine cantităţi apreciabile de ioni Fe^{2+} şi Fe^{3+}.

De exemplu o sticlă cu compoziţia nominală 40% F_2O_3 şi 60% $CaO.SiO_2$ care a fost topită la 1550^0C dă o vitroceramică ce conţine magnetită sferică într-o matrice de Wolastonit ($CaO.SiO_2$) şi o fază vitroasă $CaO.SiO_2$. După cum este de aşteptat materialul astfel obţinut prezintă feromagnetism, dar nu şi bioactivitate. Lipsa bioactivităţii este atribuită ionilor Fe^{2+} şi Fe^{3+} rămaşi în matricea vitroasă. Încorporarea unei mici cantităţi de ioni de Fe în sticlele din sistemul $CaO-SiO_2$ conduce, deci, la reducerea substanţială a reactivităţii sticlelor cu lichidul uman anulând formarea stratului superficial de apatită.

Pentru aplicaţii clinice controlul bioactivităţii este esenţial deoarece sticla sau vitroceramica fie trebuie absorbită, fie trebuie să rămână în organism.

În cazul sticlelor din sistemul $CaO-SiO_2$ cu conţinut de Fe, reactivitatea lor poate să fie recuperată prin încorporarea unor mici cantităţi de B_2O_3 şi sau P_2O_5; în acest fel formarea stratului superficial de apatită devine posibilă.

Este de asteptat că introducerea, în aceste compoziţii, de P_2O_5 să conducă şi la scăderea temperaturilor de elaborare, ceea ce este de dorit din punct de vedere al preparării şi procesării. De asemenea, P_2O_5 favorizează cristalizarea sticlei, fiind în acelasi timp şi un bun agent de nucleaţie şi un bun formator de reţea.

O vitroceramică cu compoziţia nominală 40%Fe_2O_3, 60%$CaO.SiO_2$, 3% Be_2O_3 şi P_2O_5, de asemenea 3% (faţă de amestecul de bază), topită şi tratată similar cu compoziţia anterioară prezintă atât bioactivitate cât şi feromagnetism.

Scanned with OKEN Scanner

Un ac (cu diametru de 3 mm şi 5 cm lungime) realizat din vitroceramică cu compoziţia amintită a fost introdus în canalul medular al tibiei unui iepure, în care, cu două săptămâni înainte fusese transplantată o tumoare canceroasă. Implantul ceramic a fost apoi supus unui câmp magnetic alternativ de 100 KHz când s-a dezvoltat o temperatură de peste 300^0C, timp de 50 minute; chiar şi suprafaţa exterioară a tibiei s-a încălzit la peste 43^0C, timp de cca. 5 minute. După trei săptămâni s-a confirmat că toate celulele canceroase din canalul medular au fost distruse, aşa după cum se vede şi în fig. 3.2.9.

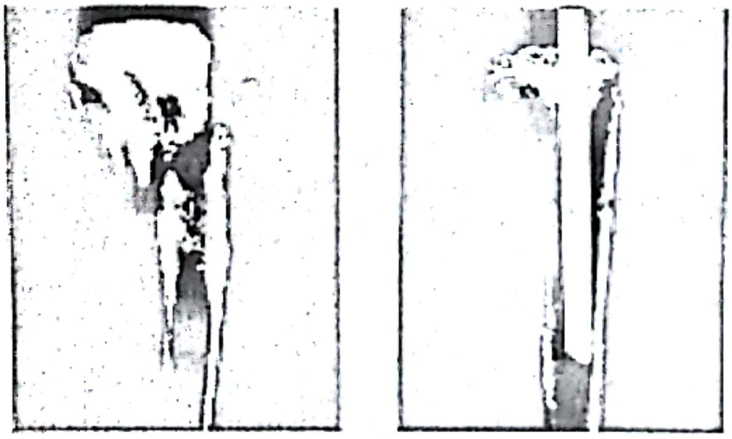


Fig. 3.2.9. Radiografii X ale tibiei de iepure la care s-a transplantat o tumoare osoasă (cu 5 săptămâni înainte):

- fără tratament;
- tratament hipertermic (efectuat 2 săptămâni).

În concluzie, vitroceramicile bioactive feromagnetice pot fi utilizate pentru tratamentul hipertermic al cancerului, prin inplantarea în jurul tumorii; materialul se va lega de os, fixându-se în jurul tumorii. Un câmp magnetic alternativ aplicat local va conduce la încălzirea locală a tumorii la peste 43^0C, tratament termic eficient pentru distrugerea celulelor canceroase.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2. Sticle şi vitroceramici bioactive cu autofixare

Aceste tipuri de materiale pot fi folosite la realizarea de oase artificiale, cimenturi pentru fixarea pe os a unor metale, ceramici sau polimeri nebioactivi, purtători de substanţe medicamentoase, etc.

Vitroceramicile bioactive cu autofixare se pot fixa în câteva minute şi apoi lega de osul viu, si pot fi obţinute prin amestecarea unei pulberi de sticlă pe bază de CaO şi SiO_2 cu o soluţie apoasă adecvată ce conţine ioni fosfat.

De exemplu un amestec de pulbere de sticlă cu compoziţia nominală: 46,7% CaO; 35,6 % SiO_2; 10,0 % CaF_2 şi o soluţie 3,7 M de fosfat de amoniu, în raportul pulbere/lichid 1 g/0,5 ml poate fi turnat în orice tip de formă în maxim 3 minute; în următoarele 4 minute se poate fixa, legându-se apoi de osul viu în cca. 4 săptămâni după cum se poate observa şi din figura 3.2.10.

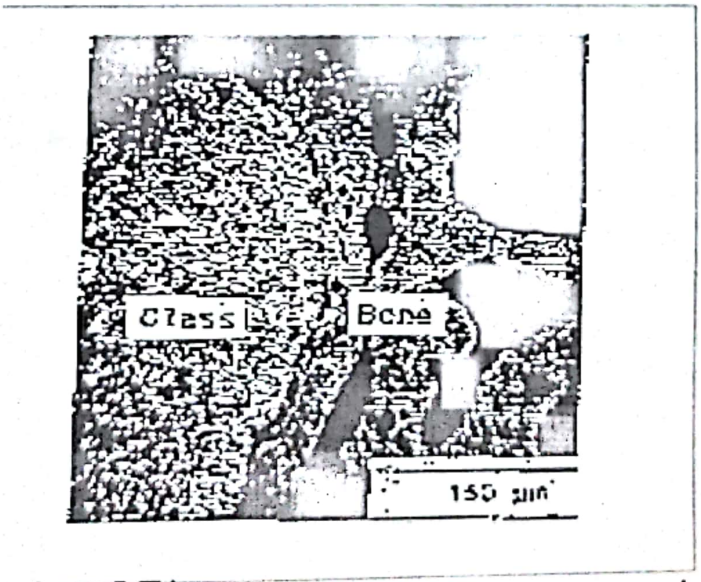


Fig.3.2.10.: Imagine SEM a unei sticle bioactive cu autofixare legată de os (tibie şobolan).

Scanned with OKEN Scanner

Întărirea rapidă este atribuită formării fosfatului dublu de Ca şi amoniu monohidrat ($CaNH_4PO_4H_2O$) în spaţiile intergranulare ale pulberii de sticlă. Când amestecul este imersat într-un lichid uman simulant, rezistenţa sa la compresiune creşte cu creşterea timpului de imersare ajungând la 80 MPa, de 3-4 ori mai mare decât a cimentului Portland după 3 zile de întărire liberă: creşterea rezistenţei mecanice la introducerea în lichid uman simulant este determinată de formarea, creşterea şi recristalizarea hidroxiapatitei în locul fosfatului de Ca şi amoniu, după cum este arătat în fig. 3.2.11.

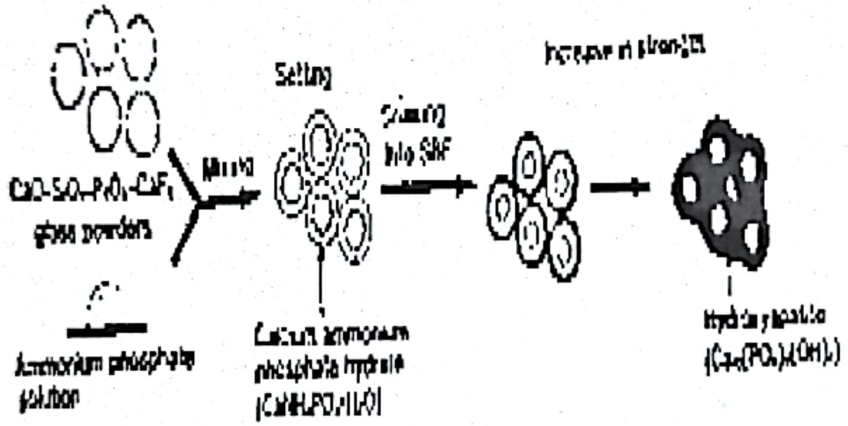


Fig. 3.2.11. Reprezentarea schematică a fixării şi intrării sticlelor bioactive cu autofixare (SBF = lichid uman simulant).

Vitezele formării fosfatului de Ca şi ale hidroxiapatitei variază substanţial cu raportul $CaO{\cdot}SiO_2/P_2O_5$ din compoziţia sticlei: în acest fel atât timpul de fixare cât şi rezistenţa la compresiune pot să varieze. Eliminarea din compoziţii a CaF_2 şi adiţia de MgO conduc la anihilarea formării ambelor faze, ceea ce permite creşterea timpului de fixare dar şi scăderea rezistenţelor la compresiune.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.3. Materiale bioactive flexibile

Este de aşteptat, de asemenea, ca stratul superficial de apatită similară osului, biologic activ, să se poată forma, nu numai pe suprafaţa sticlelor pe bază de CaO şi SiO_2, ci şi pe suprafeţele diferitelor tipuri de metale, ceramici şi polimeri organici, când aceste materiale sunt plasate în imediata vecinătate a sticlelor în lichid uman simulant.

Acest strat se poate forma nu numai pe suprafaţa materialelor compacte ci şi pe suprafaţa unor materiale fibroase sau textile. Materialul compozit ce rezultă poate arăta o mare varietate de proprietăţi mecanice, inclusiv flexibilitate, alături de o înaltă bioactivitate; acest tip de materiale poate fi util nu numai pentru realizarea de oase artificiale cu proprietăţi mecanice asemănătoare osului natural ci şi pentru realizarea de diferite materiale pentru repararea ţesuturilor moi.

De exemplu când fibre sau textile metalice, ceramice sau de polimeri organici sunt plasate pe/sau între grăunţii (cu dimensiuni: 150-300 μm) unei sticle de compoziţie: 4,6% MgO; 44,7% CaO; 34,0% SiO_2; 16,2% P_2O_5 şi 0,5% CaF_2 imersată în lichid uman simulant la 36,5^{0}C, pentru un anumit timp (aşa cum se arată în fig. 3.2.12), se formează un mare număr nuclee de apatită pe suprafaţa lor. La imersarea ulterioară a materialului într-o soluţie apoasă suprasaturată în apatită, nucleele de apatită cresc spontan prin consumarea ionilor Ca şi fosfat din lichid, obţinându-se în acest fel un strat dens şi uniform de apatită pe suprafaţa lor. Perioada de inducţie pentru nucleerea apatitei variază în funcţie de tipul de substrat, fiind 4, 2, zile 1 şi 1 zi pentru titan, alumină, silice respectiv polietilen-tereftalat.

Scanned with OKEN Scanner

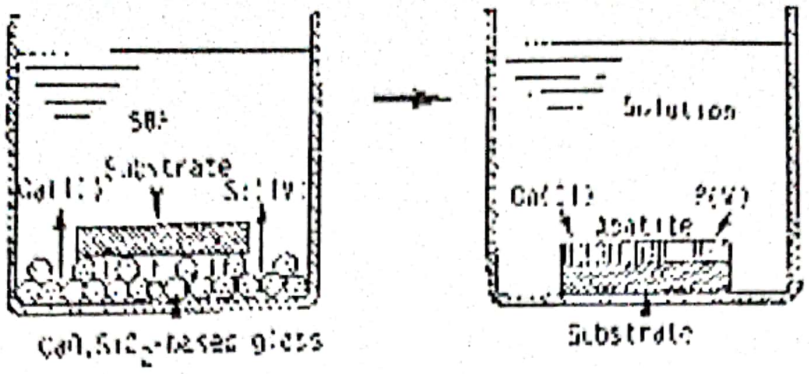


Fig.3.2.12. Metodă pentru formarea apatitei similare osului pe diferite
materiale utilizând sticle pe bază de CaO şi SiO_2.

Pe suprafeţe de silice, stratul superficial de apatită se formează numai prin imersare în cea de-a doua soluţie, fără imersare în prima soluţie; aceasta deoarece grupele silanol iniţial formate pe suprafaţa silicei în cea de-a doua soluţie induce nucleerea apatitei. Grosimea stratului de apatită care se formează depinde de durata procesului de imersare în a doua soluţie. Viteza de creştere a grosimii stratului de apatită creşte cu creşterea suprasaturaţiei şi temperaturii celei de-a doua soluţii.

Forţa de adeziune a stratului de apatită variază cu natura substratului pe care se depune în particular fiind deosebit de mare pentru polietilen tereftalat şi polietersulfonat. Textilele din polietilentereftalat acoperite cu apatită pot fi uşor îndoite (chiar şi în unghiuri ascuţite), fără exfolierea stratului de apatită.

III.3.3. Bioceramici resorbabile

Biomaterialele resorbabile sunt acelea care determină în ţesutul viu un fenomen de fagocitoză (dar fără prejudicii pentru organism) şi care vor fi înlocuite, după o anumită perioadă, de ţesutul viu. Fenomenul de fagocitoză este specific produselor

Scanned with OKEN Scanner

resorbabile cu conținut de Ca și P; acest fenomen poate fi asimilat cu "digestia" unui material de către celulele țesutului în formare. În acest mod, puțin câte puțin, materialul dispare și este înlocuit de țesutul osos, fenomenul este foarte interesant deoarece se pare că, în acest caz, implantul este un stimulator al refacerii și creșterii părții din țesutul osos care anterior a suferit o degradare.

În cazul materialelor resorbabile interacțiunea os-implant poate fi definită ca fiind o înlocuire, pentru o anumită durată de timp, a părții care a suferit o degradare.

Aceste tipuri de biomateriale pot ajuta la o revenire mai rapidă la starea normală și la o consolidare promptă a țesuturilor vătămate.

3.3.1. Biomateriale pe bază de fosfați de calciu

Biomaterialele pe bază de fosfați de calciu sunt cele mai reprezentative pentru categoria materialelor *resorbabile.* Ele sunt utilizate în medicină și stomatologie de peste 20 ani. Interesul pentru utilizarea biomaterialelor pe bază de fosfați de calciu (BFC) pentru aplicații medicale și dentare derivă din absența compusilor toxici și din asemănarea lor cu compusul mineral din scheletul uman.

Una dintre cele mai interesante caracteristici ale BFC (biofosfat de calciu) este aparența lor abilitate de a se lega direct de țesutul osos. La suprafața implanturilor din BFC s-a găsit, în mod uzual, că țesutul osos este format direct pe suprafața implantului, fără intervenția unui strat de țesut fibros.

Deoarece BFC sunt compuse din aceeasi ioni ca și partea mineralã a osului, acestea sunt capabile

Scanned with OKEN Scanner

să participe la interacţii de echilibru solid-soluţie la suprafaţa lor. Ionii necesari pentru stabilirea acestor echilibre pot să derive din implant, din osul învecinat sau din amândouă. Este de aşteptat prin urmare, ca orice solid depus pe aceste implanturi să aibe compoziţia determinată, în mare parte, de mediul fiziologic înconjurător.

Din familia fosfaţilor de calciu, cel mai intens studiate au fost *hidroxiapatita* (HA) *şi fosfatul tricalcic* (FTC). HA este recunoscută ca fiind componentul mineral natural al ţesutului osos dur din organismele vertebrate, reprezentânmd 60 – 70% din ţesutul constituent al oaselor şi 98% din emailul dentar. În general, HA nu este bioresorbabilă, fiind, din acest punct de vedere recomandată pentru utilizarea în proceduri clinice restaurative şi de conservare de lungă durată. Din punct de vedere chimic FTC este similar HA, dar nu este un component natural al părţii minerale a ţesutului osos. Acesta este, cel puţin parţial, bioresorbabil, fiind, din acest punct de vedere, utilizabil pentru reparaţii în zone nepatologice, în care este de dorit ca materialul de implant să se resoarbă, fiind înlocuit progresiv de ţesutul osos.

Prin urmare, diferitele faze ale biomaterialelor pe bază de fosfaţi de calciu sunt utilizate în funcţie de necesitatea de a avea un comportament *in vivo,* fie resorbabil, fie boactiv.

3.3.2. Sistemul $CaO - P_2O_5$

Principalii 5 compuşi ai familiei ortofosfaţilor de calciu sunt prezentaţi în tabelul 3.3.1. Mulţi dintre aceşti compuşi există sub diferite forme alotropice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.3.1
Ortofosfaţi de calciu

Simbol	Formula	Denumire	Raport Ca/P
FPC	$Ca_8(H_2PO_4)_{16} \cdot 5H_2O$	Fosfat primar de calciu pentahidrat (fosfat octocalcic)	0,5
FSC	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Fosfat secundar de calciu dihidrat	1
FTC(C3P)	$Ca_3(PO_4)_2$	Fosfat tricalcic	1,5
HA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	***Hidroxiapatita***	1,67
FTTC(C4P)	$Ca_4(PO_4)_2O$	Fosfat tetracalcic	2

Cunoştinţele curente despre biomaterialele pe bază de fosfaţi de calciu sunt cel mai bine sumarizate în figurile 3.3.1 şi 3.3.2. Se observă (fig. 3.3.1) că, la temperatura T_1, există în echilibru 3 faze:

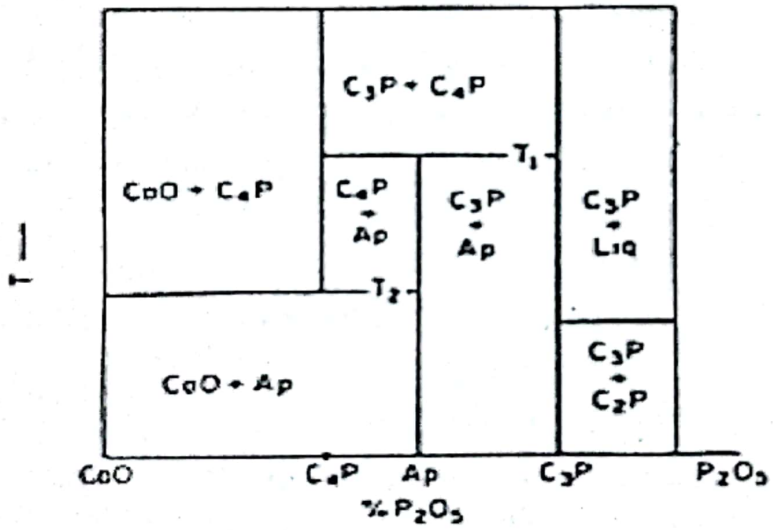


Fig. 3.3.1 – Diagrama de faze a sistemului CaO – P_2O_5 (axa verticală: temperatura; axa orizontală: (%) CaO – P_2O_5; Ap – apatita; C, P – component cu formula $(CaO)_n(P_2O_5)$, cu Ca/P = n/2.

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + x_1H_2O$

(HA) (C_3P) (C_4P)

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura T_2 separă fazele HA + CaO de fazele HA + C4P. Temperaturile T_1 şi T_2 depind de presiunea parţială a apei, după cum se observă din figura 3.3.2.

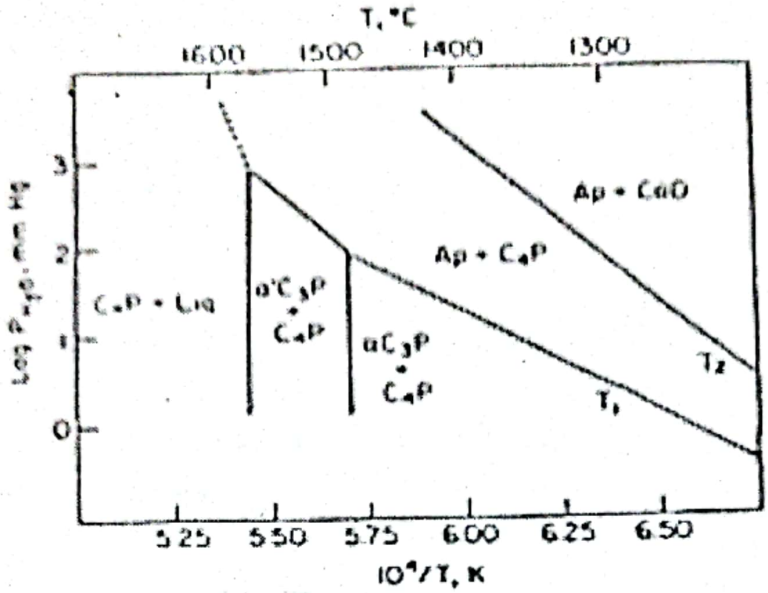


Fig. 3.3.2. – Diagrama de faze $CaO-P_2O_5$ ce evidenţiază influenţa presiunii vaporilor de apă; axa verticală: log P_{H_2O} (mm Hg); axa orizontală: $10^4/T$ (T în ^0K).

Figura 3.3.2 pune în evidenţă influenţa presiunii parţiale a vaporilor de apă (P_{H_2O}) asupra stabilităţii diferiţilor fosfaţi de calciu ca o funcţie de temperatură. Temperatura T_2 (a se vedea şi Figura 3.3.1), care corespunde echilibrului:

$$HA + CaO = HA + C_4P - H_2O$$

scade odată cu creşterea presiunii vaporilor de apă. Figura 3.3.2 sugerează, de asemenea, că (a se vedea şi Fig. 3.3.1.) , la o temperatură dată, de exemplu 1250^0C, pot coexista mai multe faze:

- dacă log P_{H_2O} (mm Hg) < 0, sunt stabile fazele $\alpha C_3P + C_4P$;

Scanned with OKEN Scanner

- dacă $0 < \log P_{H_2O}$ (mm Hg) < 1, sunt stabile fazele HA + C_4P;

- dacă $\log P_{H_2O}$ (mm Hg) >1, sunt stabile fazele HA + CaO.

Este evident că un control al temperaturii, al raportului Ca/P şi al presiunii vaporilor de apă în timpul sinterizării oferă posibilitatea de a produce un domeniu larg de produse bine definite din fosfaţi de calciu. Trebuie remarcat, de asemenea, că un control nesatisfăcător al acestor parametri conduce către un produs incert definit fazal.

Prin urmare, fazele stabile ale fosfaţilor de calciu depind considerabil de temperatură şi de prezenţa apei, fie în timpul procesării, fie în mediul de utilizare. La temperatura corpului doar 2 fosfaţi de calciu sunt stabili în contact cu mediul apos, cum sunt lichidele fiziologice din corpul uman:

- la pH < 4,2 faza stabilă este $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (FSC sau brushit);

- la pH ≥ 4,2 faza stabilă este $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(OH)_2$ (hidroxiapatita, HA).

La temperaturi mai mari sunt prezente alte faze, ca de exemplu $Ca_3(PO_4)_2$ (β-fosfat tricalcic, $Ca_3(PO_4)_2$ sau FTC) şi $Ca_4P_2O_9$ (fosfat tetracalcic, FTTC). Fazele nehidratate de temperatura înaltă reacţionează cu apa sau cu lichidele fiziologice; la 37^0C formând HA. Hidroxiapatita se formează pe suprafeţele expuse ale $Ca_3(PO_4)_2$ conform următoarei reacţii:

$$4Ca_3(PO_4)_2(s) + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \text{ (suprafaţa)} + 2Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-}$$

Astfel, solubilitatea superficială a $Ca_3(PO_4)_2$ se apropie de solubilitatea HA şi duce la scăderea pH-ului soluţiei care determină creşterea solubilităţii $Ca_3(PO_4)_2$ şi îmbunătăţeşte resorbţia.

Scanned with OKEN Scanner

Este foarte importantă valoarea raportului Ca/P în determinarea solubilităţii şi tendinţei de resorbţie în mediul fiziologic. Prezenţa microporilor în materialul sinterizat poate creşte solubilitatea fazelor prezente.

Sinterizarea materialelor pe baza de fosfaţi de calciu are loc, de obicei, în intervalul 1000 – 1500^{0}C, după compactarea pulberii în forma dorită.

Domeniul de temperaturi în care HA este o fază stabilă creşte cu presiunea parţială a apei; datorită barierelor cinetice care afectează viteza de formare a fazelor stabile de fosfaţi de calciu, adesea, este foarte dificil de a prezice fracţia de volum a fazei de temperatură înaltă care se formează în timpul sinterizării şi relativa sa stabilitate la răcire la temperatura camerei.

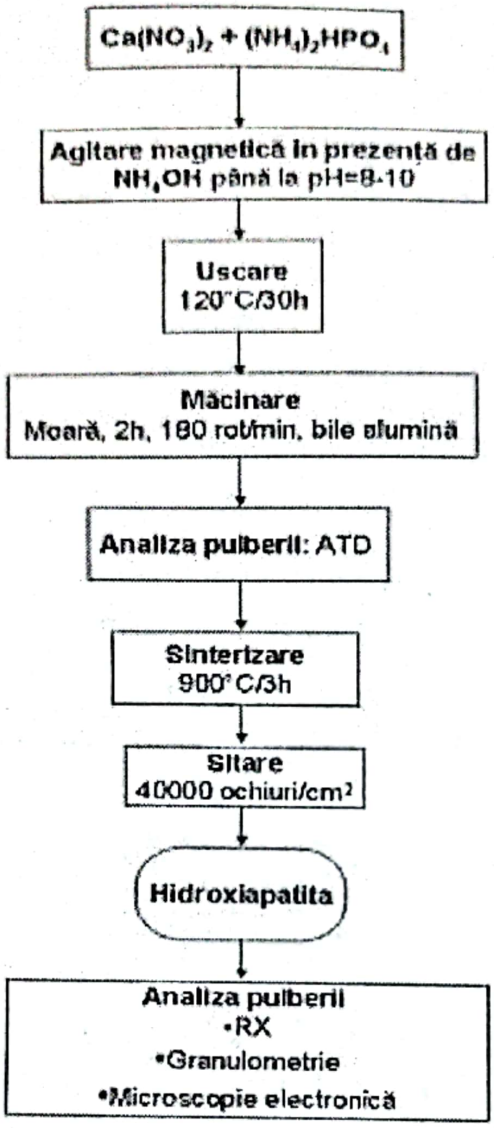
III.3.4. Hidroxiapatitul

III.3.4.2. Obtinerea şi caracterizarea hidroxiapatitului

Se amestecă soluţii de $Ca(NO_3)_2$ şi $(NH_4)_2HPO_4$ în prezenţă de NH_4OH până la pH cuprins între valorile 8÷10. Amestecul se sintetizează la 100^{0}C timp de 24h. Precipitatul astfel obţinut se spală cu apă distilată, se introduce în etuvă, la temperatura de 120°C timp de 30h, în vederea uscării. Din analiza curbei ATD (Figura 1), s-a ales temperatura de sinterizare a pulberii la 900^{0}C, timp de 3 ore cu răcire lentă. După tratamentul termic, hidroxiapatita a fost caracterizată din punct de vedere al compoziţiei fazale (difracţie de raze X) al distribuţiei granulometrice precum şi al microstructurii (microscopie electronică cu baleiaj SEM).

Scanned with OKEN Scanner

Fluxul tehnologic pentru hidroxiapatită



Analiza termică complexă realizată pe pulberea obținută după uscare la 120^0C timp de 30h (figura 1), pune în evidență efectele endoterme care însoțesc procesul de pierdere a apei prin evaporare și, respectiv prin deshidratare.

Scanned with OKEN Scanner

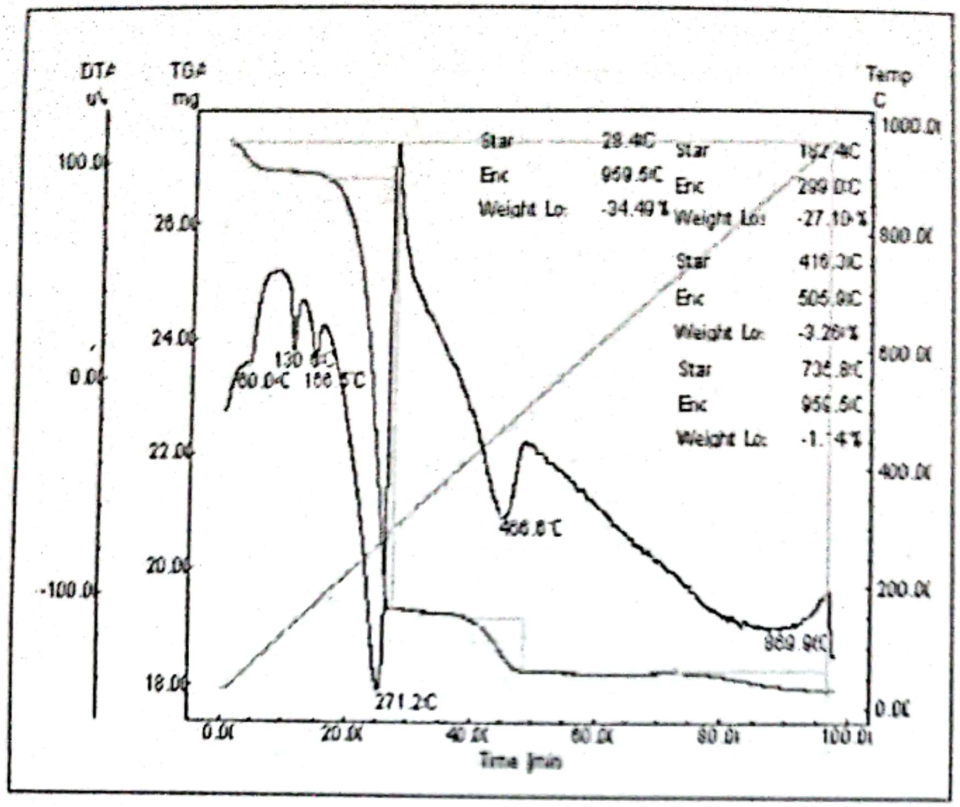


Figura 1 – Analiza termică complexă pentru pulberea de HAp uscată la 120^0C

Analiza termică evidenţiază o succesiune de efecte endotermice datorate evaporării apei, deshidratării şi descompunerii fazelor de masă de ~ 34%.

Studiul compoziţiei fazale s-a realizat cu ajutorul unui difractometru de raze X de tip HZG – 4A, dotat cu goniometru orizontal în geometrie Bragg – Bretano în 2θ. S-a utilizat un generator de raze X Cu Kα, la o tensiune de 40 kV şi un curent de 30 mA. Din studiul difractogramei probei analizate (figura 2) se poate spune că faza de echilibru obţinută este HAp.

Scanned with OKEN Scanner

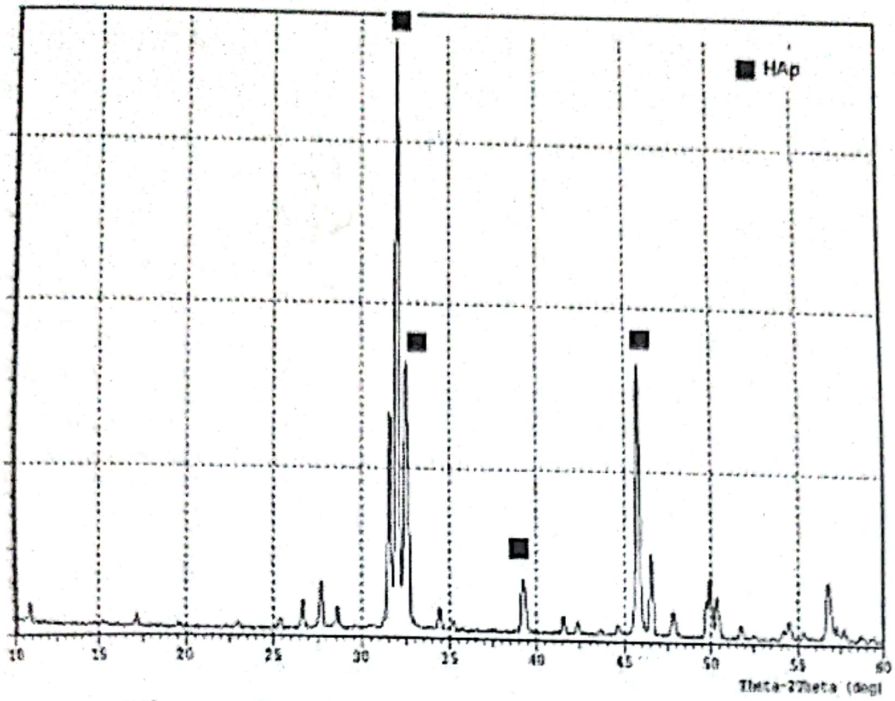
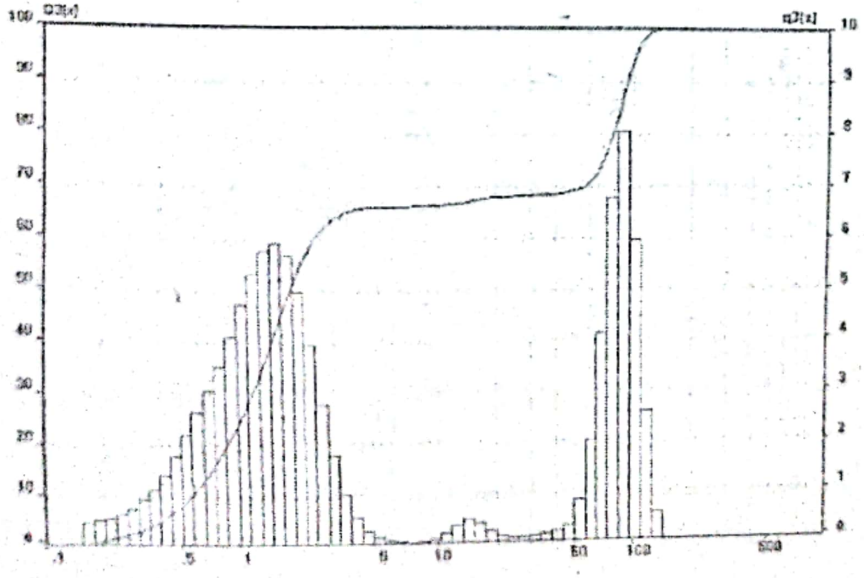


Figura 2 – Maximele de difracție a Razelor X pentru HAp tratată termic la 900^0C cu palier de 3h

Pe pulberea de hidroxiapatită obținută în urma tratamentului termic la 900^0C s-a studiat distribuția granulometrică. Suprafața specifică determinată este de 4,51 m^2/cm^3, iar granulele sunt repartizate în două grupuri în funcție de dimensiuni (figura 3).



Scanned with OKEN Scanner

Figura 3 - Distribuția granulometrică a pulberii de hidroxiapatită tratată termic la 900^{0}C cu palier de 3h

Distribuția granulometrică înregistrată pe proba de HAp sinterizată din $(NH_4)_2HPO_4$ și $Ca(NO_3)_2$, tratată termic la 900°C pune în evidență trei fracțiuni ce corespund intervalelor dimensionale 0,1 – 5 μm (cu ponderi de 10 – 60%), 10 – 20 μm cu o pondere redusă de 0 – 5% și, respectiv o fracțiune de 50 – 100 μm.

Proba a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj Philips 515 echipat cu un sistem de analiză dispersiv în energie EDS și dispersiv în lungime de undă WDX. Anterior examinării, proba a fost acoperită cu un strat de argint, într-o incintă vidată, pentru a îi conferi conductibilitate electrică. Imaginile obținute sunt imagini în electroni secundari.

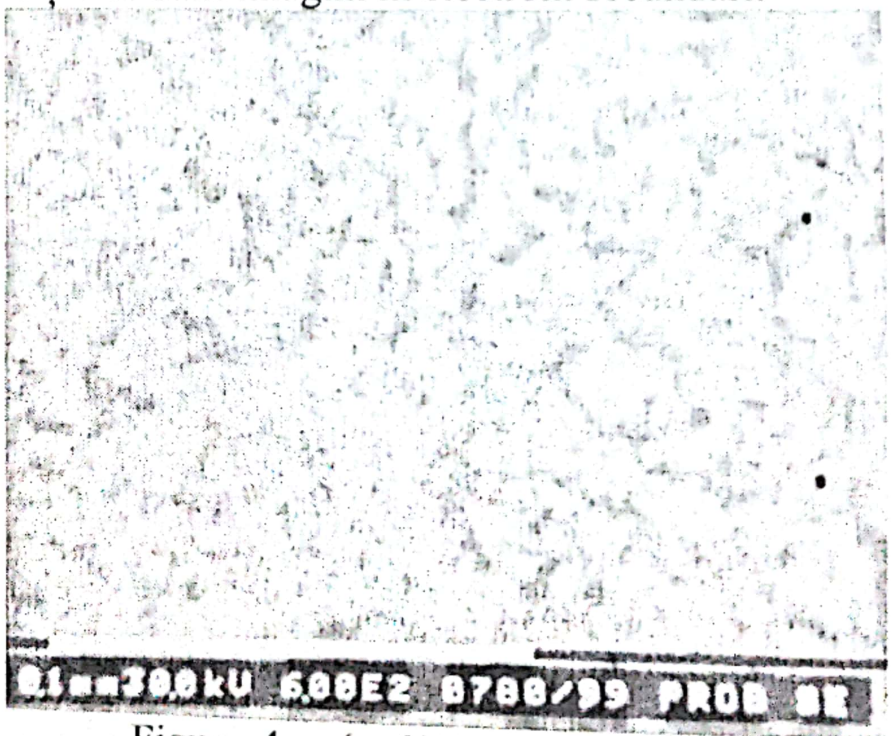


Figura 4 – (x 600) Particule micronice de HAp – netratată

Scanned with OKEN Scanner

Microscopia electronică pune în evidenţă aglomerari cristaline cu interconectare (figura 4).

În acelaşi timp cu realizarea microscopiei optice s-a efectuat şi un studiu de compoziţie prin EDS pentru măsurarea raportului Ca/P. Rezultatul acestui studiu (41,72% gr. P şi 67,28% gr. Ca) arată o hidroxiapatită substoechiometrică în calciu.

III.3.4.3. **Forme de prezentare a hidroxiapatitului medical**

Hidroxiapatita constituie faza minerală a ţesutului osos, sinteza şi studiul proprietăţilor unor compuşi sintetici minerali bioactivi în scopul refacerii acestuia a constituit un domeniu consistent abordat de către cercetători. Din această categorie fac parte atât fosfaţii de calciu şi hidroxiapatita sintetică sau coraliferă, cât şi sticlele şi ceramicele bioactive.

Fosfaţii de calciu

Grefele osoase sintetice pe bază de fosfaţi de calciu prezintă atât proprietăţi osteointegrative cât şi proprietăţi osteoconductive. Osteointegrarea este rezultatul formării unui strat de hidroxiapatită la scurt timp după implantare; ionii de Ca^{2+} şi PO_4^{3-} necesari formării acestui strat provin atât din implant cât şi din ţesutul osos apropiat. Fosfaţii de calciu prezintă o biocompatibilitate ridicată şi nu determină reacţii inflamatorii sau de respingere.

β fosfatul tricalcic (βTCP) este unul dintre primii compuşi din familia fosfaţilor de calciu care au fost folosiţi ca grefă osoasă; încă din 1920 Albee şi Morrison au constatat că viteza de regenerare a osului creşte atunci când se injectează βTCP în spaţiul liber produs prin apariţia unui defect în structura osului. βTCP este disponibil sub

Scanned with OKEN Scanner

formă de granule sau bloc, cu structură poroasă sau compactă; βTCP cu structură poroasă prezintă o rezistență la compresie și la alungire asemănătoare osului spongios, dar este fragil și are o rezistență scăzută la eforturile de forfecare.

În mod obișnuit βTCP este folosit sub forma granulelor cu structură poroasă deoarece acestea tind să migreze în măsură mai mică decât cele cu structură compactă datorită unei fixări mai rapide prin dezvoltare fibrovasculară. βTCP se reabsoarbe prin dizolvare și fragmentare în 6-18 luni, dar înlocuirea sa de către os nu se produce cu aceeași viteză, astfel că se dezvoltă un volum de țesut osos mai redus decât volumul de βTCP absorbit. Din acest motiv este folosit ca material de umplutură în structura unor implanturi ce au la bază materiale ce se resorb mai lent.

Hidroxiapatita sintetică

Hidroxiapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, constituie principalul component mineral din structura osului; ea a fost realizată prin sinteză încă din anii 1970. HA sintetică este disponibilă atât în formă ceramică cât și non-ceramică, cu structură poroasă sau compactă, sub formă de granule sau blocuri. HA ceramică se obține prin încălzirea la 700-1300 ^{0}C a hidroxiapatitei sintetice, prezintă o structură înalt cristalină și este rezistentă la reabsorbție in vivo, procesul decurgând cu o viteză de 1-2% pe an. HA non-ceramică este mult mai rapid absorbită in vivo, fiind disponibilă și sub formă cementabilă. HA sintetică prezintă o foarte bună biocompatibilitate și este osteoconductivă. Din punct de vedere mecanic prezintă o bună rezistență la compresie, dar are rezistență slabă la întindere și forfecare, este fragilă și se fisurează

Scanned with OKEN Scanner

oblic la aplicare de şocuri mecanice. Sub formă de bloc compact, HA sintetică este dificil de prelucrat, nu permite dezvoltarea ţesutului fibro-osos şi are un modul de elasticitate mult mai mare decît osul.

BoneSource™ este o HA sub formă pulverulentă, care la amestecare cu apa prezintă consistenţa unei paste. După aplicare materialul capătă o structură microporoasă, cu o dimensiune a porilor de 8-12 μm. Studiind comportamentul acestui material Friedman observă că, spre deosebire de alte implanturi pe bază de HA, datorită structurii sale microporoase, BoneSource™ aderă rapid la ţesutul osos şi prezintă calitatea de a se transforma direct într-o structură osoasă, fără a se produce micşorarea volumului implantului, proces denumit osteoconversie.

Hidroxiapatita coraliferă

Hidroxiapatita coraliferă, cunoscută sub denumirea comercială de ProOsteon (Interpore International, Irvine, CA, USA), a fost obţinută în 1971 cu scopul de a fi realizate implanturi pe bază de HA cu o structură poroasă puternic interconectată. Obţinerea unor HA sintetice cu structură poroasă presupunea adăugarea de apă oxigenată sau particule de naftalen materialului de bază, urmată de compactare şi sinterizare. Ambele metode aplicate au creat dificultăţi în controlul dimensiunii porilor şi al gradului de interconectare al acestora. Interconectarea porilor este o condiţie esenţială pentru realizarea unui implant de bună calitate; absenţa interconectării sau un grad redus al acesteia limitează suportul vascular necesar dezvoltării ţesutului osos şi implantul devine ineficient.

Scanned with OKEN Scanner

Primele studii efectuate de către Klawitter şi Hulbert în legătură cu acest aspect au dus la concluzia că, pentru a permite dezvoltarea osului în ceramicele poroase, dimensiunea minimă a porilor trebuie să fie cuprinsă în domeniul 45-100 μm, iar o dezvoltare mult mai rapidă a ţesutului fibrovascular se produce la dimensiuni de ordinul 100-150 μm.

HA coraliferă prezintă structura poroasă permeabilă şi extrem de ordonată a unor specii de corali marini (porites şi goniopora), care este foarte asemănătoare cu cea a osului spongios. Procesul de obţinere presupune încălzirea la temperaturi şi presiuni ridicate a carbonatului de calciu de origine coraliferă în soluţii apoase de fosfat de calciu. Se realizează astfel eliminarea materiilor organice, înlocuirea integrală a scheletului de carbonat al coralului cu un schelet pe bază de HA şi sterilizarea structurii rezultate.

Din punct de vedere mecanic HA coraliferă prezintă o rezistenţă la compresiune uşor mai ridicată decât cea a osului spongios dar, asemănător altor forme de HA sintetică, are o slabă rezistenţă la alungire, este fragilă şi greu de modelat. Principala sa calitate o constituie structura poroasă interconectată, care permite o dezvoltare completă a ţesutului fibro-osos, acesta ocupând în 3 luni 50-80% din volumul liber al structurii iniţiale. S-a constatat că, atunci când dezvoltarea ţesutului fibro-osos este completă, implantul conţine aproximativ 17% os, 43% ţesut moale şi 40% HA reziduală.

HA coraliferă nu determină apariţia unui răspuns inflamator semnificativ în ţesutul osos adiacent implantului. Deşi materialul nu prezintă iniţial rezistenţa osului trabecular şi nici

Scanned with OKEN Scanner

proprietățile plastice ale acestuia, datorită absenței unei matrici pe bază de colagen, odată cu dezvoltarea completă a țesutului fibro-osos, implantul pe bază de HA coraliferă devine mai rezistent decât osul spongios și ceva mai puțin rigid.

Implanturile pe bază de HA coraliferă au fost utilizate cu succes pentru remedierea unor fracturi produse în zone care nu suportă un efort mecanic ridicat. Datorită slabei rezistențe mecanice inițiale, folosirea implanturilor pe bază de HA coraliferă în zone supuse efortului mecanic este posibilă numai dacă este dublată de o fixare internă pînă la dezvoltarea completă a țesutului fibro-osos.

Sticle bioactive (Bioglass®)

Sticlele bioactive sunt materiale solide, cu structură compactă, al căror studiu a început în anii 1970; ele conțin Na_2O, CaO, P_2O_5 și SiO_2 în proporții diferite, formând familia de materiale generic denumită Bioglass®.

Siclele bioactive prezintă atât proprietăți osteointegrative cât și proprietăți osteoinductive. Ca urmare a formării la suprafața lor a unui strat de tip gel bogat în silicați în urma contactului cu soluțiile fiziologice apoase, între sticlele bioactive și os se produce o legare rezistentă mecanic. Acest comportament se explică prin faptul că la suprafața stratului de gel ionii Ca^{2+} și PO_4^{3-} se combină, formând cristale de hidroxiapatită similare cu cele ale țesutului osos, de care se leagă prin legături chimice.

Folosite ca implanturi preformante, implanturile pe bază de sticlă bioactivă prezintă proprietăți mecanice superioare celor realizate pe bază de ceramici de hidroxiapatită. Deși sticlele

Scanned with OKEN Scanner

bioactive sub formă de bloc suportă prelucrarea mecanică şi găurirea, acestea pot ceda în timpul prelucrării datorită rezistenţei lor reduse la forfecare, iar fixarea lor la schelet este dificilă. Slaba rezistenţă la forfecare a acestor materiale este rezultatul structurii bidimensionale amorfe de tip sticlos pe care o adoptă.

Rezistenţa la încovoiere a sticlelor bioactive din familia Bioglass® este cuprinsă în domeniul 40-60 MPa, valoare insuficientă pentru ca acest tip de material să poată constitui baza unor implanturi în zone cu încărcare mecanică ridicată. Ele au fost utilizate cu succes ca grefe pentru favorizarea extinderii ţesutului osos şi în chirurgia maxilofacială.

Folosirea sticlelor bioactive sub formă granulară în zone nesolicitate mecanic în scopul refacerii unor spaţii lipsă nu prezintă avantaje majore comparativ cu folosirea HA granulate; diferenţa constă în faptul că pot fi absorbite mai rapid decât HA şi permit o mai rapidă reparare a defectului din ţesutul osos. O altă utilizare de succes a acestor materiale o constituie acoperirea unor implanturi metalice, în scopul îmbunătăţirii osteointegrării acestora.

Sticlele bioactive pot fi transformate prin tratament termic în materiale compozite cu structură amorf-cristalină, cu dimensiuni şi concentraţii controlate ale fazei cristaline. Aceste sticle ceramice, deşi prezintă proprietăţi mecanice superioare sticlelor bioactive din care provin şi ceramicelor cristaline obţinute prin sinterizarea TCP şi HA, au o rezistenţă la forfecare inferioară osului cortical, fiind relativ fragile şi predispuse la forfecare oblică sub acţiunea unor încărcări ciclice.

Scanned with OKEN Scanner

Ceramicele bioactive au fost folosite cu succes pentru proteze vertebrale, în tratamentul tumorilor şi al fisurilor osoase şi ca implanturi orbitale. Pentru îmbunătăţirea rezistenţei la fracturare a sticlelor şi ceramicilor bioactive au fost realizate diferite materiale compozite. Un exemplu îl constituie materialul obţinut prin încorporarea de fibre de oţel inoxidabil în sticla bioactiva, a cărui rezistenţă la încovoiere a crescut de la 42 MPa la 340 MPa.

Ceramica bioactivă de tip A/W (apatit – wollastonită) este obţinută dintr-o sticlă bioactivă cu structură pseudoternară de tipul $3CaO{\cdot}P_2O_5$ – $CaO{\cdot}SiO_2$ – $MgO{\cdot}\ CaO{\cdot}2SiO_2$.

Bioactivitatea ceramicilor A/W este mult mai mare decât a celor pe bază de HA, iar proprietăţile mecanice sunt de asemenea superioare. Prin încorporarea de particule ceramice pe bază de zirconiu în ceramica bioactivă de tip A/W a fost realizat un compozit bioactiv a cărui rezistenţă la încovoiere a crescut de la 680 MPa la 703 Mpa, iar duritatea materialului a crescut de la 2 la 4. Aceste compozite cu proprietăţi mecanice îmbunătăţite prezintă totuşi dezavantajul de a avea un modul de elasticitate mult mai ridicat decât cel al osului cortical.

Recent au fost realizate compozite pe bază de sticle bioactive cu proprietăţi elastice îmbunătăţite. Cele mai bune rezultate au fost obţinute prin combinarea unei sticle bioactive cu polisulfonă, materialul astfel obţinut prezentând cele mai apropiate caracteristici comparativ cu cele ale osului cortical (tabelul 1).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1. Proprietăți comparative os - ceramici bioactive

Proprietăți	Os spongios	Os cortical	HA	Sticlă bioactivă	A/W	Compozit Sticlă bioactivă – PSu
Bioactivitate (A)	13	13	3	13	6	13
Rezistența la fracturare K1c Mpam$^{1/2}$(B)	0.1	6.0	1.0	0.6	2.0	1.2
Modul de elasticitate GPa (C)	1	15	85	35	118	5
Rezistența la alungire MPa (D)	3	151	80	42	215	103
Indice de calitate = (A × B × D)/C	4	500	3	9	20	303

HA- hidroxiapatită; A/W- apatit-wolastonită; PSu- polisulfonă

Viteza cu care se produce osteointegrarea materialelor ceramice poate fi o măsură a bioactivității acestora. Dintre numeroasele materiale ceramice bioactive obținute până în prezent, principalele tipuri ce şi-au găsit aplicații clinice sunt:

- sticlele bioactive, sisteme de tipul $Na_2O–CaO–SiO_2–P_2O_5$
- hidroxiapatita de sinteză (HA), $(Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2$
- β-fosfatul tricalcic de sinteză (TCP), $(Ca_3(PO4)_2$
- ceramice bifazice hidroxiapatită / fosfat tricalcic, HA/TCP
- sticlo-ceramice de tip apatit-wollastonită A/W care conțin oxifluorohidroxiapatită cristalină $(Ca_{10}(PO4)_6(O, F_2))$ şi β-wollastonită $(CaO·SiO_2)$ într-o matrice sticloasă $MgO–CaO– SiO_2$.

Scanned with OKEN Scanner

Figura 12. Forme de prezentare a unor sticlo-ceramici A/W funcție de utilizare: disc intervertebral (A), vertebră artificială (B), distanțier spinal (C), component de os iliac (D), distanțier poros (E), materiale de umplere (F).

Utilizarea directă a ceramicelor ca materiale pentru reparare şi reconstrucție osoasă este limitată de caracteristicile mecanice pe care le prezintă. Totuşi, HA sub formă compactă sau poroasă a fost folosită ca material de umplere a unor defecte, iar sticlo-ceramicele A/W, cu proprietăți mecanice superioare şi o excelentă capacitate de legare a țesutului osos, au fost folosite atât ca materiale de umplere cât şi pentru obținerea unor implanturi - vertebre artificiale, discuri intervertebrale şi componente de os iliac (fig. 12).

Compararea valorilor caracteristice ale unor proprietăți mecanice pentru diferite tipuri de ceramici bioactive cu cele ale osului uman (tabelul 2) pune în evidență limitele posibilităților de utilizare directă ale acestor materiale pentru reconstrucția țesutului osos. Chiar şi sticlele ceramice de tip A/W, care prezintă cele mai bune proprietăți, nu pot fi folosite pentru repararea defectelor în oasele supuse încărcării mecanice deoarece posedă o rezistență la fracturare mai mică şi un modul elastic mult mai mare decât osul cortical. Din acest motiv se impune obținerea unor materiale bioactive ale căror proprietăți mecanice să fie apropiate de ale osului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2. Proprietăţi mecanice comparative ale osului uman şi ale unor ceramici bioactive

	Rezistenţa la compresie (MPa)	Rezistenţa la încovoiere (MPa)	Modulul Young (GPa)	Rezistenţa la fracturare KIC ($MPam^{1/2}$)
Sticlă bioactivă (45S5)	—	42	35	—
HA	500–1000	115–200	80–110	1.0
Sticle ceramice A-W	1080	220	118	2.0
Os uman spongios	2–12	—	0.05–0.5	—
Os uman cortical	100–230	50–150	7–30	2–12

Solchaga a comparat două tipuri diferite de HA poroase disponibile comercial, Hyaff 111 (diametrul porilor 100-400 µm, porozitate 80%) şi ACP (diametrul porilor 10-300 µm, porozitate 85%), cu o ceramică bioactivă (60% HA, 40% TCP, diametrul porilor 200-400 µm, porozitate 60%). Cele trei materiale au fost însămânţate cu celule mezenchimatice din măduva osoasă şi apoi implantate subcutanat în şoareci.

S-a constatat că cel mai mare număr de celule s-a legat de suprafaţa Hyaff 111, a cărei structură prezintă pori de dimensiuni mai mari şi mai bine interconectaţi. A fost astfel evidenţiat avantajul unei porozităţi ridicate pentru realizarea unei bune distribuţii a celulelor în material şi importanţa unei corecte alegeri a dimensiunii porilor.

În cazul tuturor ceramicelor bioactive (BG, HA, sticle ceramice de tip A/W), s-a observat formarea unui strat de hidroxiapatită la interfaţa cu ţesutul osos, care mediază integrarea ceramicei cu osul (fig. 13).

Scanned with OKEN Scanner

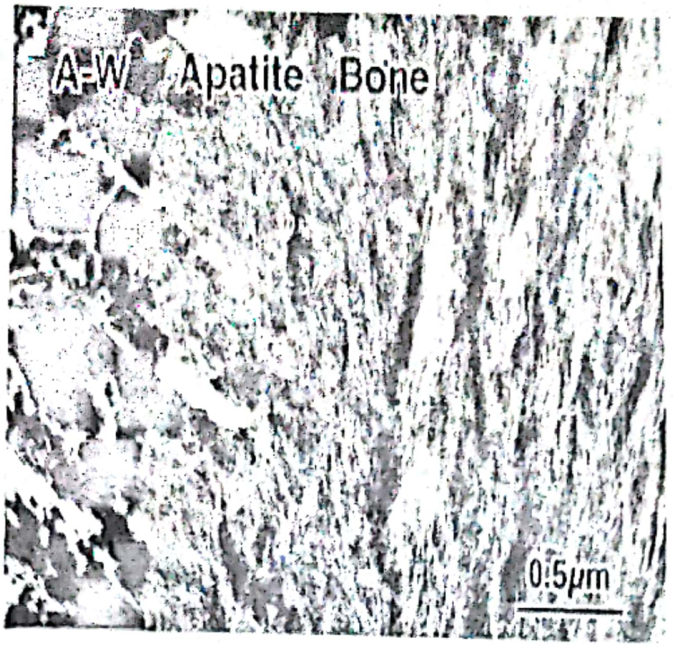


Figura 13. Imagine TEM a zonei de interfață implant sticlă ceramică A/W – țesut osos (tibie de șoarece) la 8 săptămâni dupa implantare
(reproducere după [132], cu permisiunea Elsevier)

Studiile efectuate au evidențiat formarea inițială a unui strat de hidroxiapatită pe suprafața ceramicei bioactive la scurt timp după implantare, urmată de integrarea matricei osoase cu hidroxiapatită. Stratul de hidroxiapatită este format inițial din nanocristale ce conțin și anioni carbonat, prezentând defecte de structură și un grad redus de cristalizare. Aceste caracteristici sunt asemănătoare cu cele ale fazei minerale din os și de aceea celulele osteoformatoare (osteoblastele) proliferează preferențial pe stratul mineral și se diferențiază formând o matrice extracelulară din hidroxiapatită biologică și colagen. Ca rezultat, țesutul osos adiacent intră în contact direct cu suprafața stratului de hidroxiapatită, iar între apatita osoasă și cea de la interfața cu sticla bioactivă se formează legături chimice.

Formarea in vivo a stratului de hidroxiapatită pe suprafața unei ceramici bioactive poate fi reprodusă într-un fluid corporal simulat (SBF, soluție

Scanned with OKEN Scanner

apoasă de concentrații ionice apropiate de cele ale plasmei sanguine, ce nu conține proteine sau elemente celulare, la pH=7,4 - tabelul 3).

Tabelul 3. Concentrația ionilor în plasma sanguină umană și în SBF

	Concentrația, mMol / l							
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Plasmă	142	5	1,5	2,5	103	27	1	0,5
SBF	142	5	1,5	2,5	148,8	10	1	0,5

Au fost realizate experimente cu scopul de a determina care sunt elementele din structura ceramicelor bioactive implicate în apariția stratului de hidroxiapatită de la suprafața lor, observându-se că acesta se formează pe toate sticlele, chiar dacă nu conțin CaO și P_2O_5 în structura lor.

Aceste observații au condus la propunerea următorului mecanism de formare: sticla bioactivă eliberează în contact cu SBF ioni de Ca^{2+}, Na^+ sau K^+ printr-un proces de schimb ionic cu H_3O^+ și formează la suprafață grupe silanol, Si-OH; alte grupe Si-OH se formează prin reacții între Si-O-Si și molecule de apă din SBF. Grupele Si-OH induc nucleația hidroxiapatitei, iar nucleele de hidroxiapatită odată formate cresc rapid, consumând ioni de calciu și ioni fosfat din fluidul sanguin.

Rolul catalitic al grupelor Si-OH pentru nucleația hidroxiapatitei a fost confirmat de observația că și silicagelurile produse prin metode sol-gel pe suprafața cărora grupele Si-OH sunt abundente, formează în SBF hidroxiapatită pe suprafață. Alte experimente au evidențiat că și alte

Scanned with OKEN Scanner

grupe, precum COOH şi PO_4H_2 au rol catalitic pentru acest proces.

Sticlele bioactive din familia Bioglass® şi sticla ceramică de tip A/W sunt sisteme multicomponente constituite pe bază de sisteme binare $Na_2O{\cdot}SiO_2$ şi $CaO{\cdot}SiO_2$. Pentru a clarifica modul în care se produce nucleaţia hidroxiapatitei pe suprafaţa acestor sisteme, a fost studiată în detaliu formarea acesteia pe suprafaţa unui silicat de sodiu (20% mol Na_2O 80% mol SiO_2) introdus în SBF.

S-a constatat că iniţial sticla eliberează ioni de Na^+ prin schimb ionic cu H_3O^+ din SBF şi formează la suprafaţă grupe Si-OH care reacţionează rapid cu ionii Ca^{2+} din fluid şi astfel pe suprafaţa sticlei se formează un strat amorf de silicat de calciu. După o perioadă destul de lungă de îmbibare, silicatul de calciu reacţionează cu ioni fosfat din fluid şi formează un strat de fosfat de calciu amorf, cu un raport redus Ca/P, care se transformă în timp în cristale de hidroxiapatită asemănătoare cu cea din os, prin creşterea raportului Ca/P şi încorporarea unor cantităţi mici de ioni de Na^+, Mg^{2+}, Cl^-.

Numeroase studii au constatat că şi HA de sinteză formează pe suprafaţă un strat de hidroxiapatită asemănătoare cu cea din os, prin intermediul căreia se realizează legarea de os, deşi ea nu dispune de grupări funcţionale care să catalizeze nucleaţia hidroxiapatitei după un mecanism similar sticlelor bioactive.

Kokubo studiază suprafaţa unei ceramici de HA obţinute la 800 ^{0}C introdusă în SBF prin XPS (spectroscopie fotoelectronică de raze X) şi prin TEM-EDX (microscopie electronică de transmisie cuplată cu analiza dispersiei de energie prin raze X)

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

Materiale polimerice utilizate ca implanturi

IV.1. Definții. Caracterizare.

Polimeri sintetici

BIOMATERIALE - Definiție

Prin noțiunea de ***biomaterial*** se înțelege orice entitate materială care poate fi utilizată în contact, endogen sau exogen, cu țesut animal viu, în scop de regenerare, înlocuire, terapeutic, de diagnostic sau monitorizare a acestuia.

Biomaterialul trebuie sa fie:

Biocompatibil

Nontrombogenic (daca intra în contact cu sângele);

Prelucrabil, Sterilizabil

Clasificarea biomaterialelor se poate face după mai multe criterii:

1.**În funcție de natura țesutului la a cărui refacere contribuie:**

- *Pentru țesuturi tari: oase, dinți, cartilagii*
- *Pentru țesuturi moi: piele artificială, vase de sânge, ficat, ochi, inimă, ligamente*

2. ***După forma de prezentare a biomaterialului***

- *fluide injectabile*
- *capsule*
- *filme poroase*
- *filme fibroase*
- *plăci compacte*
- *tuburi*
- *fire-fibre*

Scanned with OKEN Scanner

-geluri
-micro şi nanoparticule

3. ***După natura chimică a materialului:***

Biomateriale polimerice
Biomateriale metalice
Biomateriale ceramice
Biomateriale compozite

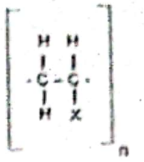
4. ***Dupa comportarea în mediu biologic***

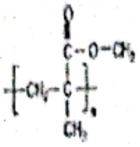
- resorbabile
- parţial resorbabile
-neresorbabile

Scanned with OKEN Scanner

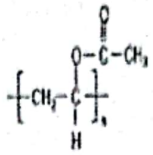
Nomenclatura

POLI (NUME MONOMER)
conform **IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry**
COPOLIMERI - <co> ; <alt>; <graft>;



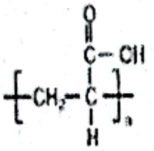


Poli (metil metacrilat) "PMMA"

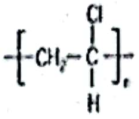


Poli (acetat de vinil) "PAVc"

Poli (etilen tereftalat) "PET"

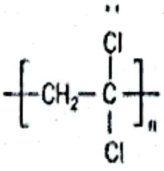


Poli(acid acrilic) "PAA"

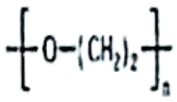


Poli (clorura de vinil) "PVC"

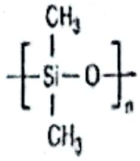
Poli (carbonat)



Poli (clorura de viniliden) "PAVc"

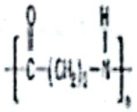


Poli (etilen oxid) "PEO"

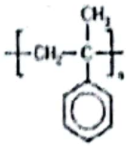


Poli (dimetil siloxan)

Poli (hexametilen adipamida) "Nylon 6,6"



Poli (caprolactama) "Nylon"



Poli (metil stiren)

Masa moleculară medie numerică

$$M_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i}$$

Ni-Număr de catene cu greutate în domeniul i;

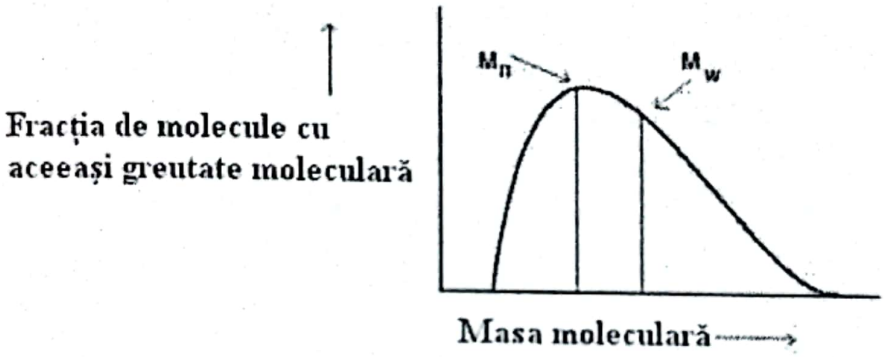
Scanned with OKEN Scanner

Mi – media maselor din domeniul i de greutate;

Wi – fracţia masică a catenelor din domeniul i;

Masa moleculară medie gravimetrică

$$M_w = \frac{\Sigma W_i M_i}{\Sigma W_i} = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i}$$



Indice de Polidispersitate

$$\frac{M_w}{M_n}$$

Raportul dintre Mw şi Mn este denumit indice de polidispersitate (PI)

- este o masură a lărgimii domeniului masei moleculare
- PI = 1 indică Mw = Mn, adică toate moleculele au aceeaşi lungime (monodisperse)
- PI = 1 - este posibil pentru proteine naturale în timp ce polimerii sintetici au $1.5 < PI < 5$

Scanned with OKEN Scanner

8	Poli(metacrilat de metil) cu M=(77÷7400)·103	benzen	20	0.84·10-2	0.73
9	Poliacrilonitril	DMF	25	2.33·10-2	0.75
10	Poliacrilonitril	DMF	20	1.77·10-2	0.78
11	Poli(etilentereftalat)	fenol/ racloretan(1/1)	25	2.1·10-2	0.82
12	Poli(clorura de vinil) cu M=(3÷12.5)·104	lohexanon	20	0.14·10-2	1.00
13	Poli(alcool vinilic) cu M=(0.85÷170)·104	a	25	3.00·10-1	0.50

Cromatografia de permeație în gel (GPC)

GPC – tehnică care determină distribuția masei moleculare

Utilizează soluții de polimeri astfel că nu poate fi folosită la polimerii reticulați

Polistirenul şi poli (carbonații) sunt polimeri solubili într-o gamă largă de solvenți organici - Solventul uzual pentru GPC : tetrahidrofuran.

Poliolefinele, PE, PP, precum şi PET sunt polimeri cu Tg ridicat – se utilizează solvenți cu punct de fîrbere ridicat, de ex. Decalina (Tf = 169 °C)

Principiul metodei : trecerea soluției de polimer pe o coloană conținând sfere de gel în care moleculele mici difuzează rapid iar cele mari cu viteza redusă. => moleculele mari ies primele din coloană, cele mai mici ultimele.

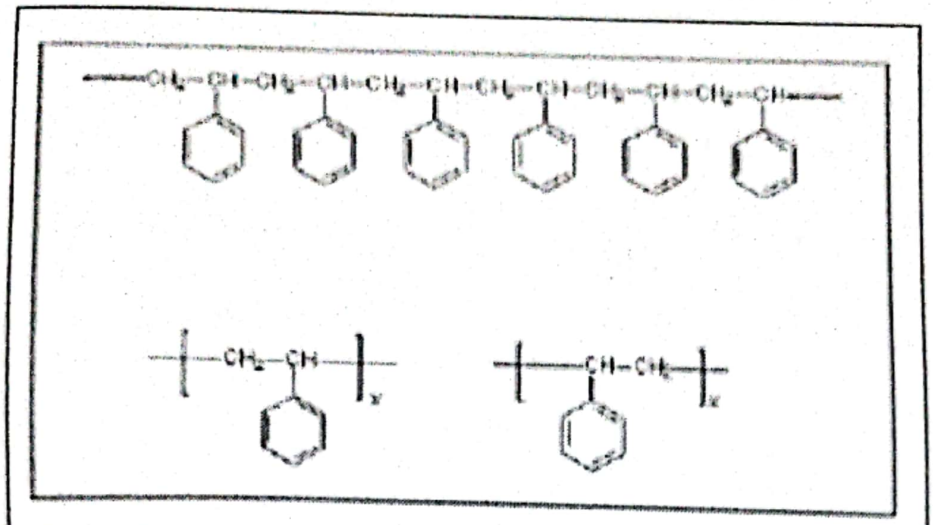
Metoda necesită calibrarea cu standarde – de obicei polistiren monodispers, de diferite mase moleculare.

Unitatea structurală :

- unica - homopolimer

- cel puțin două - copolimer sau polimer grefat

Scanned with OKEN Scanner

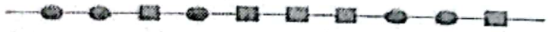


a. Homopolimer

b.Copolimer

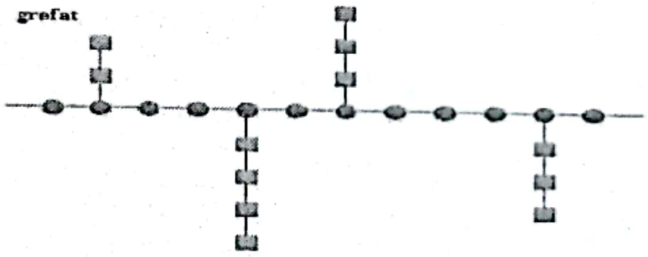
alternant

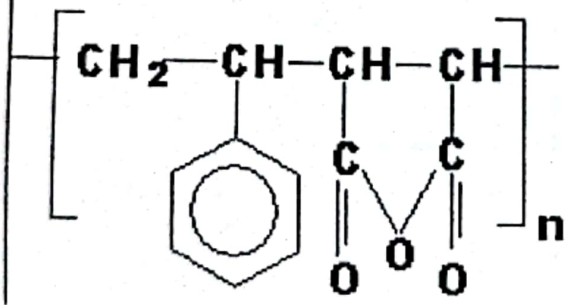
statistic

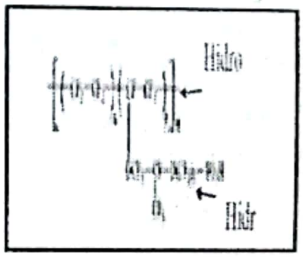


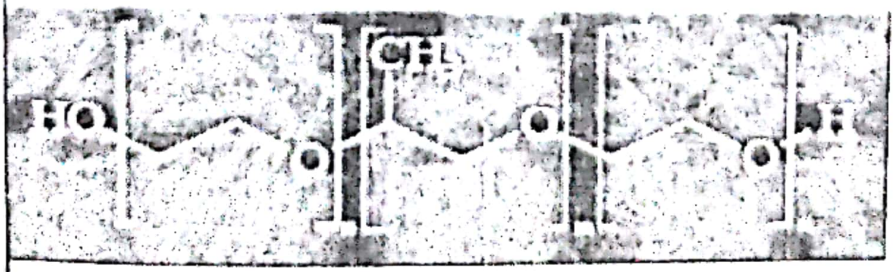
bloc

grefat

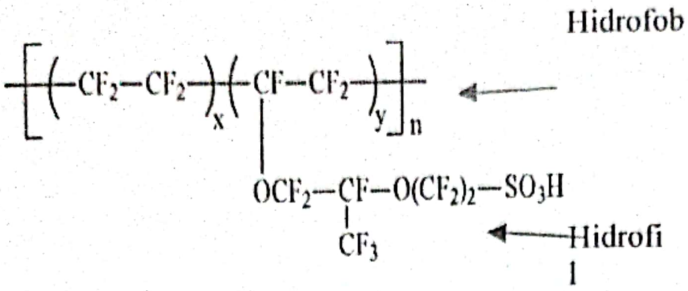








Scanned with OKEN Scanner

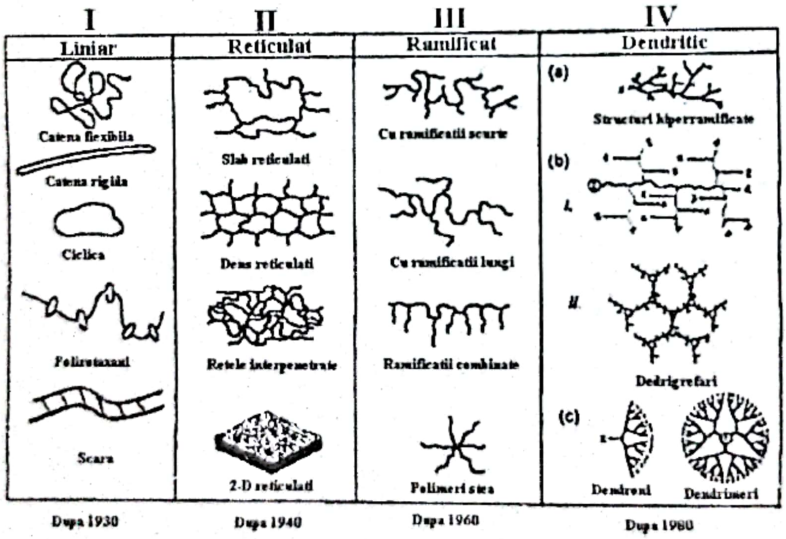


Aranjarea spațială

▪ În funcție de aranjarea sau morfologia catenei polimerice există 3 tipuri de polimeri:

- *liniari,*
- *ramificați,*
- *reticulați*

Arhitecturi macromoleculare



Scanned with OKEN Scanner

Configuraţia catenei

Configuraţiile –sunt *formele create ca urmare a fixării unităţilor repetitive prin legături covalente.*

Izomerii –sunt *structuri cu formule chimice identice dar care prezintă proprietăţi diferite*

În funcţie de natura legăturilor şi orientarea lor în spaţiu izomeria poate fi:

1. Izomerie de structură

CH_4

C_2H_6

C_3H_8

C_4H_8 *n-butan prezintă structură liniară, izo-butan**

pentan 3 izomeri*

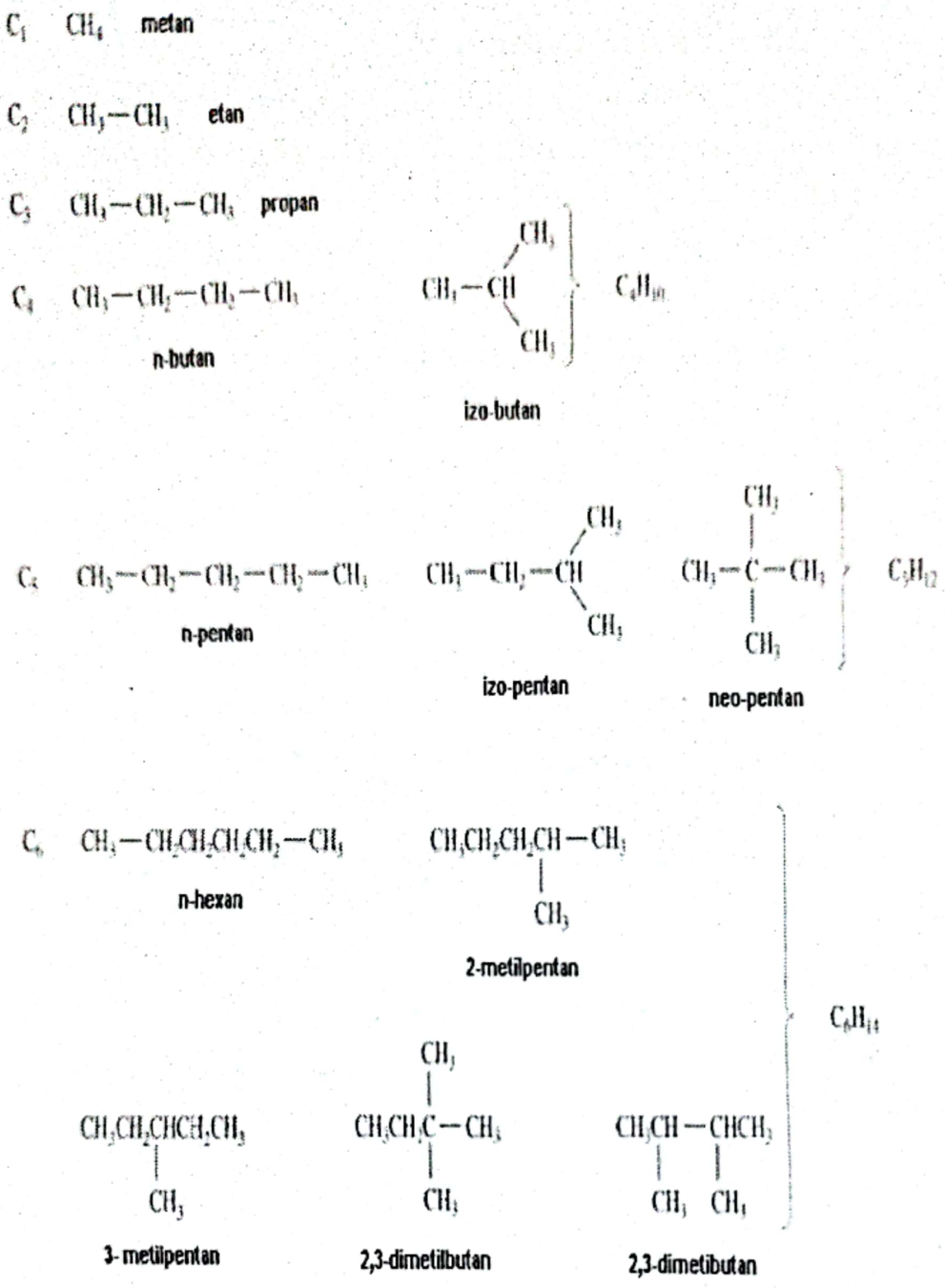
*hexan * 5 izomeri*

heptan 9 izomeri (punct de fierbere – interval de 20°C; punct de topire – nu mai puţin de 110°C)*

Poli(etilena) => număr izomeri?

Modul de polimerizare reduce numărul la câteva tipuri

Scanned with OKEN Scanner



2. Ramificația catenei

2- metil pentan și 3-metil pentan : CH_3 – este situată în două poziții diferite; în polimer- ramificație.

Polietilena de joasă densitate (LDPE) - este un polimer cu catena principală liniară cu unități repetitive $[CH_2CH_2]$, cu ramificații (de la 1 la 1000).

Scanned with OKEN Scanner

Ramificaţiile apar în timpul polimerizării la presiune ridicată – creşterea catenei se iniţiază la un atom de pe catenă şi nu la sfârşitul acesteia.

În condiţii de presiune redusă, utilizând catalizatori speciali, se obţine polietilena de înaltă densitate (HDPE) , având catena liniară, fără ramificaţii

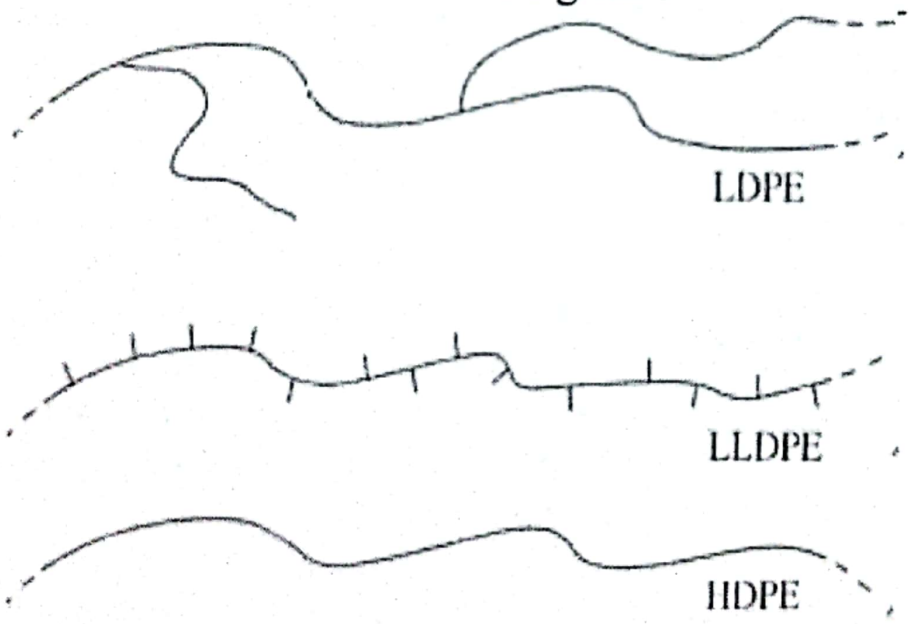
Prin polimerizarea de 1 –hexenă se obţin catene cu ramificaţii scurte – polietilena liniară de joasă densitate (LLDPE)

Proprietăţi ale polimerilor

Ramificaţiile împiedică cristalizarea catenelor conferă o densitate redusă şi modul de elasticiate mai mic pentru material

LDPE - densitate = 0.92 g/cm^3

HDPE - densitate = 0.96 g/cm^3.



3. Izomeria geometrică

Apare la polimerii derivaţi ai dienelor (exemplu : caciucul natural, cauciucurile butadienice). Se datorează existenţei celor două

Scanned with OKEN Scanner

forme pentru o legătură dublă în polimerul final : forma *cis* şi forma *trans*

Izomerie geometrică în poliizopren. Cis-poliizopren este componentul principal în cauciucul natural, trans –poliizopren în gutapercă

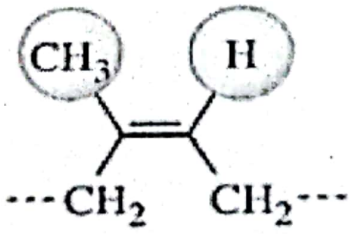
Proprietăţi diferite : gutaperca este un material cristalin şi rigid, fără domeniu larg de elasticitate caracteristic unui elastomer.

4. Izomeria sterică

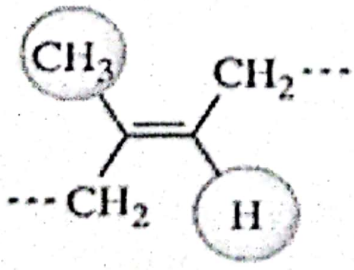
Se produce ca rezultat al structurii tridimensionale a unor polimeri – este posibilă datorită faptului că un atom tetravalent (ex. C) poate adopta două forme atunci când grupele sau atomii ataşaţi sunt diferiţi între ei – atom de carbon asimetric.

Exemplu : acidul lactic - (L –acid lactic)
- (D-acid lactic)

Producerea de acid L-lactic în muşchi, după exerciţii fizice intense, cauzează crampele musculare.



cis- polyisoprene



trans- polyisoprene

Scanned with OKEN Scanner

În cazul polipropilenei :

Atomul de carbon din monomerul vinilic este carbon asimetric – tacticitate

Isotactic ----------

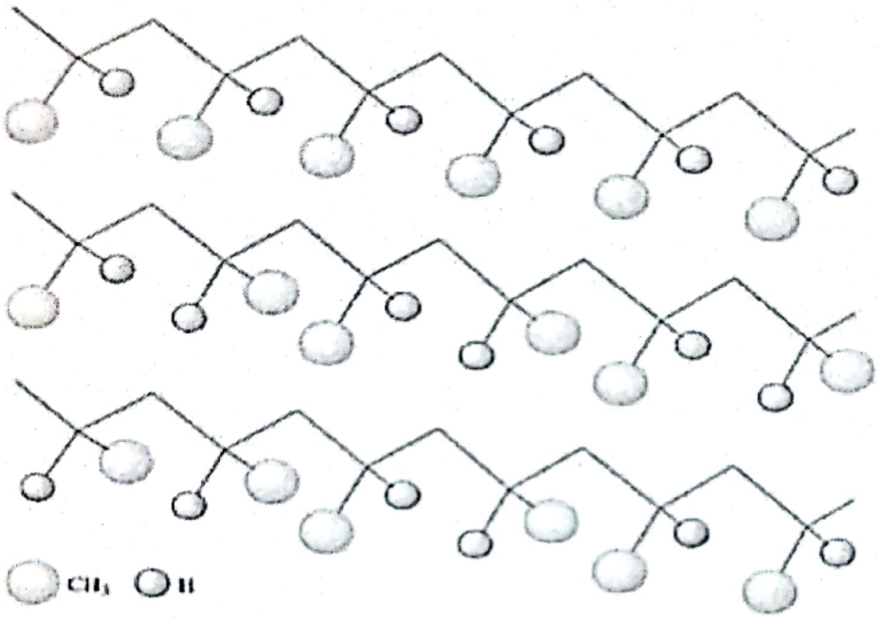
----------*structură cristalină*

Sindiotactic----------

----------*structură cristalină*

Atactic----------

----------*nu poate cristaliza*



5. Modul de încatenare a monomerilor

În homopolimeri pot apărea izomeri ca urmare a încatenării monomerilor în procesul de polimerizare într-o poziție 'inversă' .

Moleculele de monomeri au o formă particulară în spațiu, şi, în mod normal, polimerizează astfel încât interacțiile spațiale să fie minime, rezultând o structură de catenă de tip 'cap – coadă'.

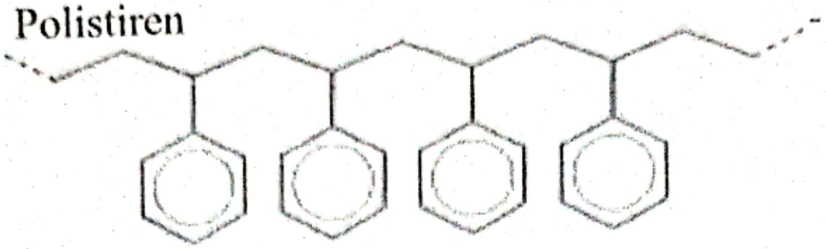
Uneori se poate produce, la polimerizare şi o aşezare 'cap-cap' a monomerilor (probabilitate mai mică de 1% în polimerii obisnuiți).

Scanned with OKEN Scanner

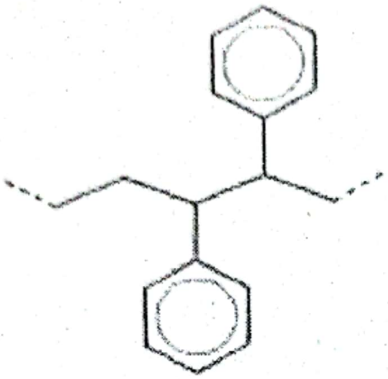
Legatura este slabă şi este nevoie de o energie mai mică pentru a o rupe. La degradare termică se formează un punct de rupere

Polistiren

(a)



(b)



Conformația catenei

Modul de aranjare în spațiu a catenelor polimerice

N-butan –are 4 atomi de carbon legați într-o catenă liniară, cu atomi de hidrogen ca substituienți. Prezintă 2 conformații - trans - C_1 şi C_4 în poziții opuse

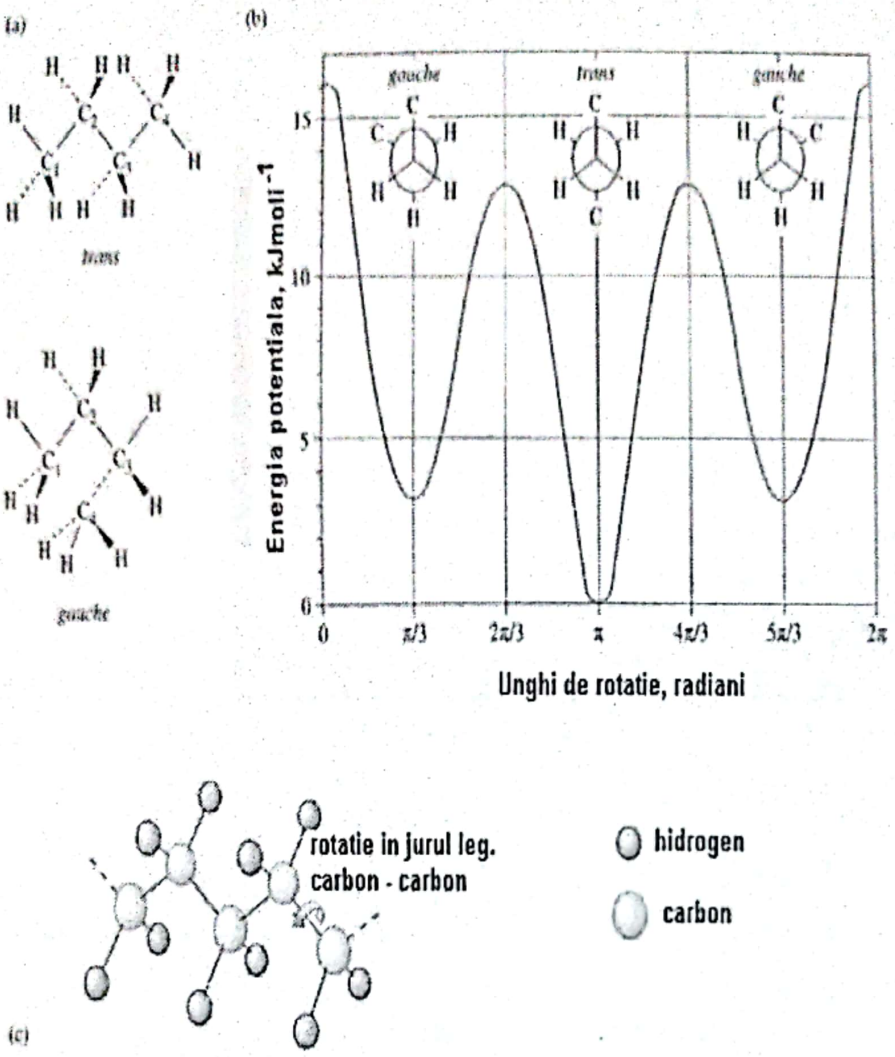
- gauche - C_1 şi C_4 în poziții adiacente

Împiedicările sterice determină valori mai mari ale energiei pentru conformația gauche

Conformația trans este favorizată

Catene mai lungi se întâlnesc la (polimeri) care prezintă un comportament similar

Scanned with OKEN Scanner



Când polietilena cristalizează adoptă o conformație liniară în care atomii de carbon formează o conformație zig-zag, aranjându-se în forma *trans* față de atomii vicinali.

Polietilena necristalizată –are proporția relativă între conformațiile trans și gauche, Nt și Ng, se determină din ecuația lui Boltzmann:

ΔE este diferența de energie între două stări;

k este constanta lui Boltzmann

T este temperatura absolută

Factorul 2 este determinat de faptul că sunt posibile 2 conformații gauche

Scanned with OKEN Scanner

$$\ln\left(\frac{N_g}{N_t}\right) = \ln 2 - \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

$$\frac{N_g}{N_t} = 2\exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

La creşterea temperaturii, termenul din partea dreapta îşi măreşte valoarea (contribuția energetică scade) ducând la creşterea temperaturii astfel că se adoptă preponderent conformații gauche.

Catenele de polietilenă spiralate aleator se contractă la creşterea temperaturii şi conformerii trans scad ca număr.

Starea amorfă şi cristalină

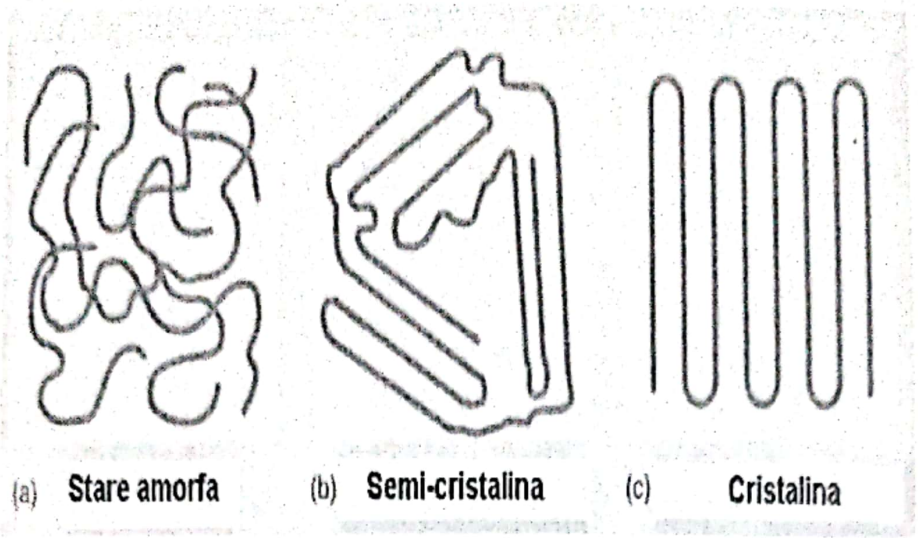
Proprietățile fizice ale polimerilor sunt influențate de :

- *dimensiunea moleculelor;*
- *natura forțelor de legătură primare şi secundare cu rol mult mai important decât în moleculele organice mici (forțe van der Waals, legături de hidrogen);*
- *simetria şi uniformitatea în structura moleculară;*
- *aranjarea moleculelor în domenii amorfe şi cristaline.*

Starea cristalină este specifică ordonării moleculelor polimerice

Starea amorfă este specifică aranjării la 'întâmplare'

Scanned with OKEN Scanner



Comportarea termică

- Una dintre cele mai importante proprietăți este : comportarea la temperatura negativă mai puternică decât prelucrarea şi utilizarea
- Caracterizată prin Tg - *temperatura de tranziție sticloasă (glass transition)*
- Temperatură la care polimerul devine moale şi flexibil

Astfel se poate spune că există 2 tipuri: polimeri termoplastici şi termorigizi

Polimeri termoplastici prezintă următoarele caracteristici :

- Au macromolecule liniare sau ramificate
- Se înmoaie întotdeauna la T > Tg
- Pot fi turnate în mod repetat
- 80% dintre materiale industriale sunt termoplastice

Polietilena (PE)
Poli(clorura de vinil) (PVC)
Poli(etilen tereftalat) (PET)
Nylon

Polimeri termorigizi

Scanned with OKEN Scanner

- Au molecule reticulate
- Trec în formă reticulată la încălzire apoi în formă rigidă (dură)
- Nu se înmoaie, nu pot fi remodelați prin încălzire, forma se modifică însă prin procedee mecanice

Exemple de polimeri termorigizi:
- rășini fenolice (fenol+formaldehidă)
- ureaformaldehidă
- melamin-formaldehidă

Structura şi temperatura de tranziție sticloasă (Tg)

Tg – temperatură la care un polimer termoplastic amorf devine elastomeric.

Ce se întâmplă la nivel molecular?

Exemplu: polietilena

La temperatura de 25 °C, cristalinitatea este redusă sau absentă. La scăderea temperaturii rotațiile se diminează, apoi încetează.

Tg – temperatura la care rotațiile sunt inexistente; catenele nu răspund la tensiuni externe – polimerul devine sticlos şi rigid.

Tg față de Tt poate să caracterizeze un interval de temperatură

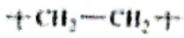
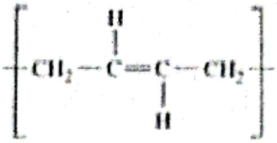
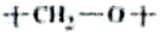
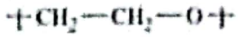
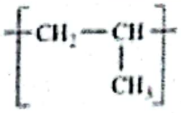
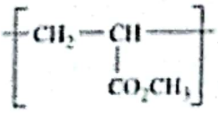
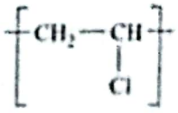
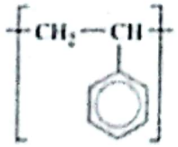
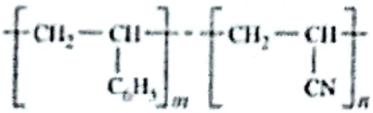
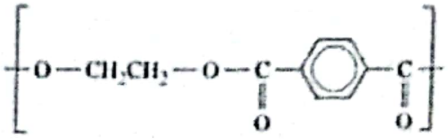
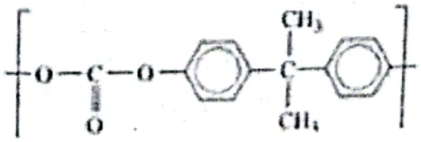
Introducerea de atomi de O, diminuează Tg, dacă nu există atomi de hidrogen care să creeze împiedicări sterice.

Polimerii siliconici prezintă printre cele mai mici Tg au aplicații la temperaturi joase

Dublele legături determină Tg joase

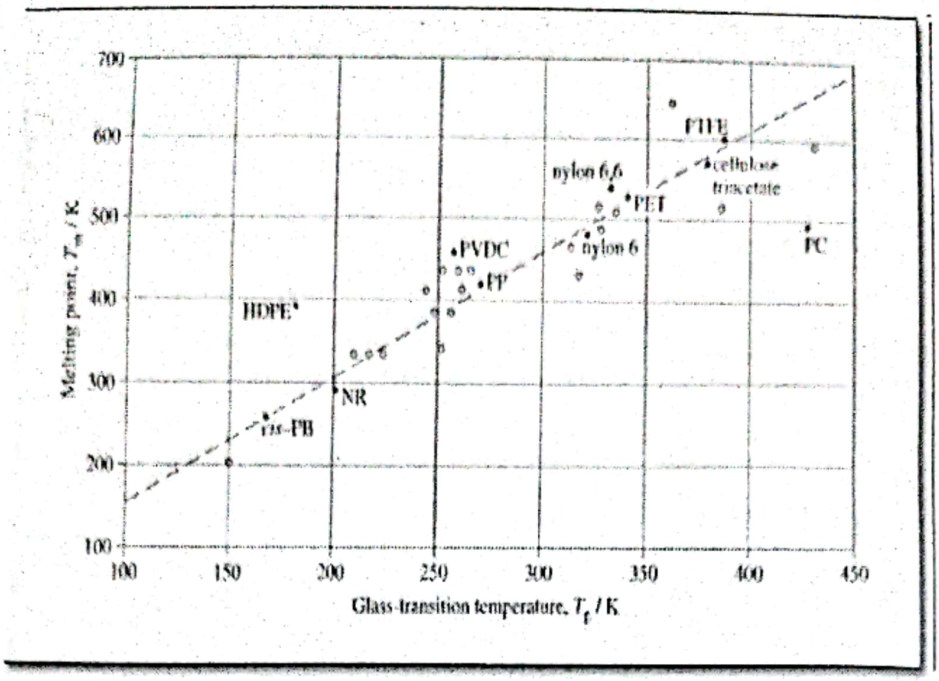
Substituientul voluminos face să crească Tg

Scanned with OKEN Scanner

Polimer	Tg/oC	Unitate repetitiva
cauciuc siliconic	-125	
polietilena	-90	
cis-polibutadiena	-85	
poli(metilen oxid)	-75	
poli(etilen oxid)	-40	
polipropilena	5	
poli(acetat de vinil)	30	
policlorura de vinil (PVC)	80	
polistiren	97	
SAN PS/AN copolimer	107	
PET	65	
policarbonat (PC)	149	

Structura şi topirea polimerilor ; Polimerii cristalini –la acest tip de polimeri există o relație între rotație şi topire.

Scanned with OKEN Scanner



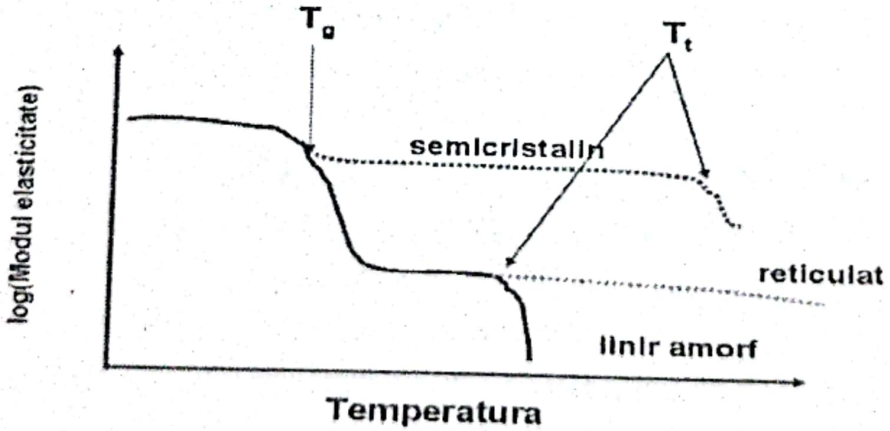
T topire (Tt) a polimerilor cristalizabili = f(temperatura de tranziție)

Tg ≈2/3 Tt

Sunt polimeri legați prin legături particulare ale grupelor funcționale, care dau denumirea fiecărei familii. Catena principală poate fi alifatică sau aromatică.

Sunt polimeri cristalini care prezintă un punct de topire distinct (Tt).

Influența lungimii catenei dintre grupele funcționale asupra Tt.



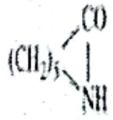
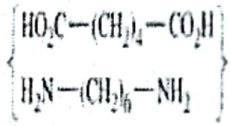
Modul de elasticitate = f(Temperatura)

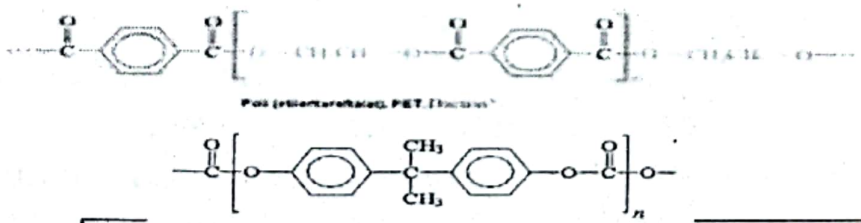
Scanned with OKEN Scanner

Relaţia structură-proprietate

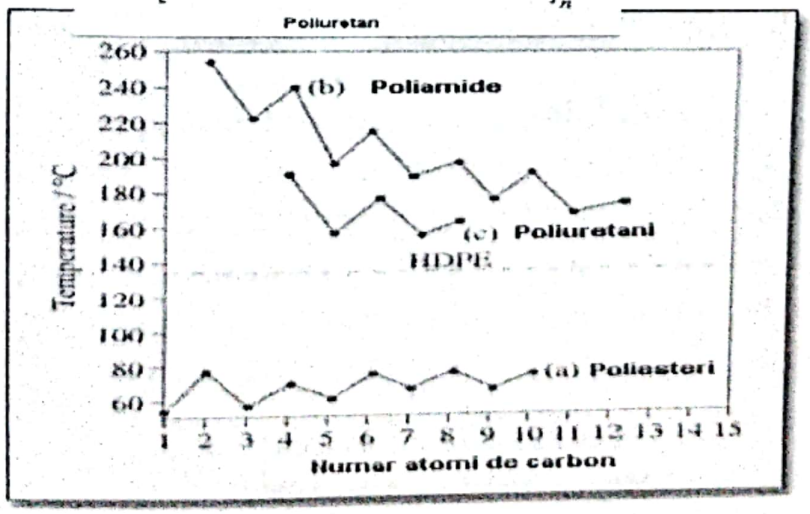
Cum influenţează micile modificări în configuraţia catenei proprietăţile polimerilor?

Exemplu: modificări simple în unităţile structurale la poliamide, poliesteri, poliuretani.

Polimer	Monomer	Unitatea repetitiva	M_R
PE	$CH_2=CH_2$	$+CH_2-CH_2+$	28
PP	$CH_2=CHCH_3$	$+CH_2-CHCH_3+$	42
PVC	$CH_2=CHCl$	$+CH_2-CHCl+$	62.5
PS	$CH_2=CHC_6H_5$	$+CH_2-CHC_6H_5+$	104
BR	$CH_2=CH-CH=CH_2$	$+CH_2-CH=CH-CH_2+$	54
NR	$CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$	$+CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2+$	68
CR	$CH_2=CCl-CH=CH_2$	$+CH_2-CCl=CH-CH_2+$	88.5
PA6		$+NH-(CH_2)_5-CO+$	113
PA 6.6		$+NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO+$	226



Poliuretan



Scanned with OKEN Scanner

Poliamidele şi poliuretanii au puncte de topire mai mari decât HDPE

- Legăturile de hidrogen între catene adiacente (reticulare slabă) au ca rezultat catenele cristaline care formează o conformaţie mai stabilă energetic decât HDPE .

- Poliesterii nu formează legăturile de hidrogen fapt ce determină ca Tt(PES)< Tt (PE)

- Creşterea numărului de atomi de carbon din catena de PE din amide şi poliuretani, determină, în mod obişnuit o scădere a Tt.

Nylon 6 are Tt= 225 °C

Nylon 11 are Tt = 180 °C (mai uşor de prelucrat din topitură – fire chirurgicale)

Lagăturile de hidrogen dintre catene modifică rezistenţa la solvenţi a polimerului.

Lungimea catenei între grupele funcţionale – nu influenţează

Cristalizarea polimerilor

Beneficii ale cristalizării catenelor moleculare în timpul utilizării materialelor:

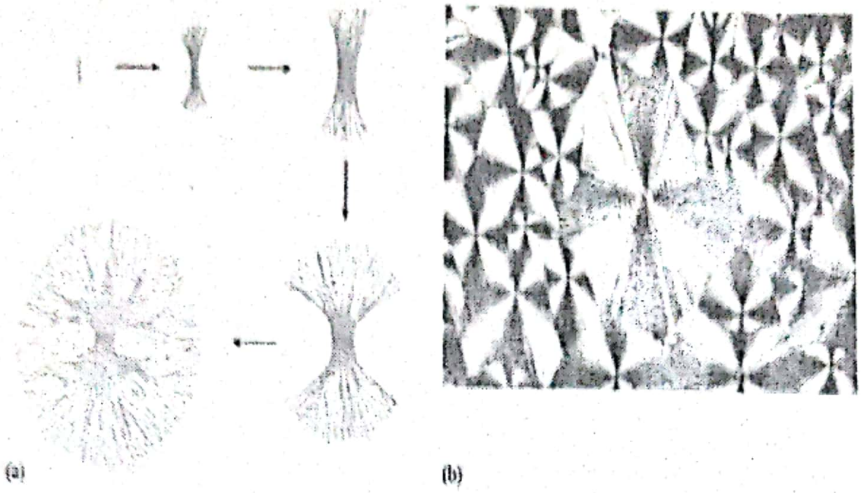
- deoarece Tt > Tg, temperaturile de utilizare sunt mai mari decât pentru polimerii amorfi;

- peste Tg, modulul pentru un polimer cristalin este mai mare decât pentru polimerul amorf.

Morfologia cristalitelor polimerice

Unitatea fundamentală de structură – sferulite. Exemple : PP şi izotactic PS. Cei mai mulţi polimeri cristalini conţin şi semnificative cantităţi de structuri amorfe distribuite între sferulite sau la marginea cristalelor în sferulitele individuale.

Scanned with OKEN Scanner



(a) (b)

(a) Sferulite în formare la amidon; (b) Sferulite în poli(etilen oxid)

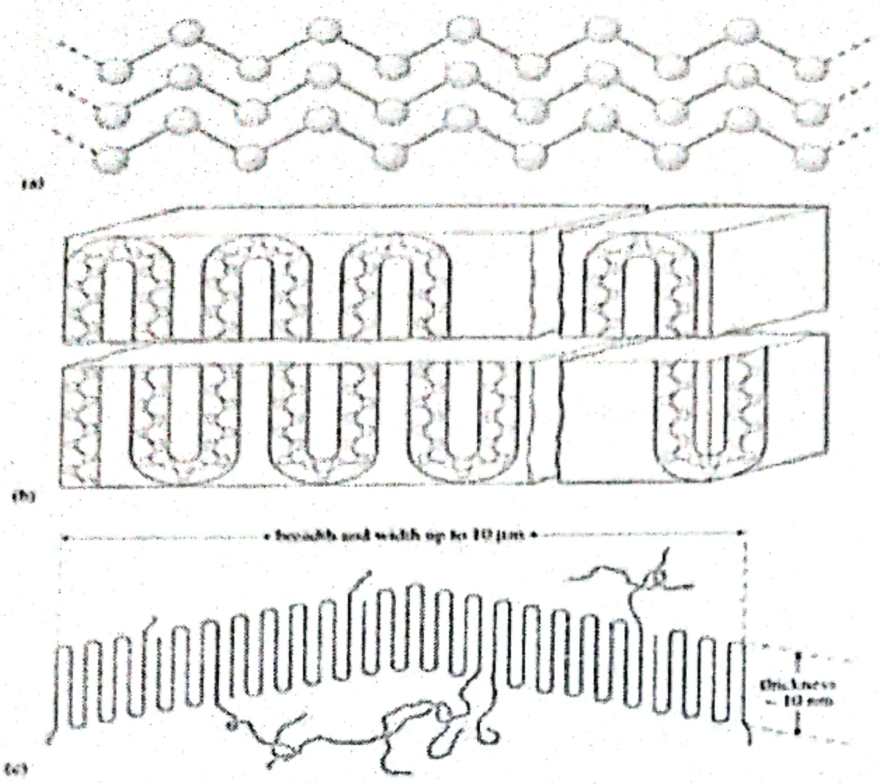
Prin răcirea soluțiilor de polimeri în solvenți organici se obțin ***structuri lamelare.***

Au grosimea de 10 - 40 nm şi lățime de câțiva micrometri.

Catenele din fiecare cristal, de ex. în conformație zig-zag la PE, se pliază unele peste celelalte.

În zona de interconectare a lamelelor există porțiuni non-cristaline, care leagă însă între ele cristalele favorizând o comportare de compozit.

Scanned with OKEN Scanner



Conformaţie şi cristalinitate

Polimerii nesubstituiţi (ex. PE) cristalizează într-o conformaţie stabilă reprezentată de forma zig-zag liniară. Prezenţa de substituienţi (ex. la PP) determină apariţia de împiedicări sterice, catenele adoptă conformaţii elicoidale (helix).

Creşterea substituientului duce la creşterea diametrului elicei.

Substituienţii diminuează viteza de cristalizare PTFE, $-[CF_2-CF_2,]-$

Conformaţie - helix

Atomul de F prezintă interacţiuni slabe van der Waals cu atomii vecini sau atomi la interfaţă.

Coeficientul de fricţiune este redus.

Factori de influenţă

- Structura catenei principale

Scanned with OKEN Scanner

- Simetria catenei principale
- Absența sau prezența ramificațiilor
- Dimensiunea grupelor laterale
- Polaritatea grupelor laterale
- Regularitatea grupelor laterale

Efecte ale cristalizării

- Creşte densitatea
- Creşte duritatea (modulus)
- Scade permeabilitatea
- Creşte rezistența chimică
- Reducere de moliciune

Polietilena:

Polietilena de joasă densitate este puternic ramificată

Polietilena liniară, de joasă densitate prezintă ramificații foarte scurte

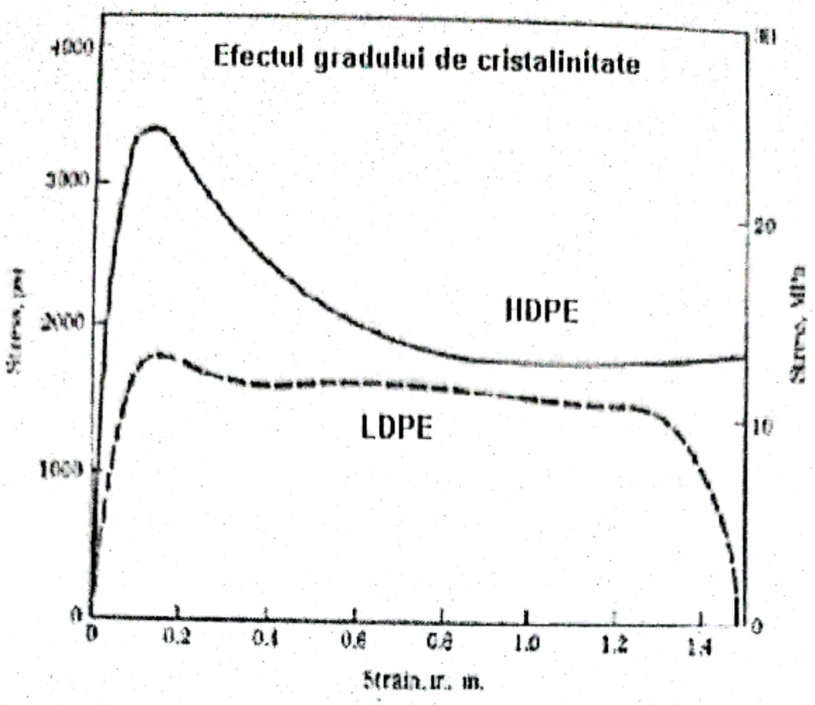
PE de densitate medie este moderat ramificată.

Polietilena de înaltă densitate are molecule lungi, fără ramificații

Influenta cristalinitatii asupra proprietatilor PE

Proprietate	Joasa densitate	Densitate mare
Densitate (g/cm3)	0.91-0.925	0.941-0.965
% cristalinitate	42-53	64-80
Temperatura de topire (°C)	110-120	130-136
Modul la intindere (MPa)	17-26	41-124
Forta la intindere (MPa)	4.1-16	21-38

Scanned with OKEN Scanner



Comportarea mecanică a polimerilor

Prelucrarea produselor polimerice este controlată de : răspunsul polimerului la mediu şi uşurinţa de procesare care sunt rezultate din vâscoelasticitate care dă comportarea polimerului la aplicarea unei tensiuni, temperaturi.

Comportarea elastică şi vâscoelastică

La aplicarea unei tensiuni unui material elastic acesta răspunde printr-o deformaţie proporţională. Într-un material perfect elastic la îndepărtarea tensiunii deformaţia se recuperează complet.

$\sigma = E * \varepsilon$ - *legea lui Hooke*

σ – tensiunea aplicată; ε - deformaţia

E– modulul lui Young, caracteristică de material

La polimeri E este dependent de timp însă E nu este constant

La polimeri – E se determină din dependenţa tensiune = f (deformaţie)

Scanned with OKEN Scanner

PS – respectă legea lui Hooke;

NR – histerezis (deformaţia şi revenirea sunt dependente de timp), prezintă şi componenta vâscoasă

Comportarea vâscoasă

Curgerea vâscoasă nu este recuperabilă. La îndepărtarea tensiunii deformaţia rămâne.

Pentru un material vâscos:

η este vâscozitatea Newtoniană a fluidului

$$\sigma = 3\eta\dot{\gamma}$$

γ - viteza de forfecare

este o mărime dependentă de viteza de forfecare, în general vâscozitatea scade la creşterea vitezei de forfecare. Vâscozitatea este, de asemenea, direct dependentă de masa moleculară.

Proprietăţile vâscoase sunt dominante în primele etape ale procesării. Materialele termoplastice topite au vâscozitate mare, fiind parţial polimerizate.

Vâscoelasticitatea şi curbele de deformare

O consecinţă imediată a vâscoelasticităţii polimerilor o reprezintă dependenţa de timp a deformaţiilor la aplicarea unei tensiuni. Dacă tensiunea este constantă deformaţia rezultată creşte în timp. Dacă se impune o deformaţie constantă, tensiunea indusă se relaxează în timp (relaxarea tensiunii)

Întinderea şi relaxarea în polimeri:

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \qquad E_R(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

Scanned with OKEN Scanner

Modulul de întindere (Ec) este raportul între tensiunea constanta, σ_0, şi deformaţia dependentă de timp $\varepsilon(t)$),

Modulul de relaxare a tensiunii (ER) este raportul dintre tensiunea dependentă de timp , $\sigma(t)$, şi deformaţia impusă, ε_0, constantă.

Efectul structurii asupra vâscoelasticităţii

Reticularea slabă a polimerilor determină diminuarea/eliminarea curgerii, deplasând domeniul comportării elastice la temperaturi mai ridicate.

Reticulările puternice duc la o degradare fără domeniu elastic, un efect asemănător înregistrându-se şi în cazul cristalizării.

Exemplu: PS atactic este necristalizabil; cel izotactic formează structuri cristaline (Tt = 230 °C; Modulul de relaxare al tensiunii scade brusc la aceasta temperatură)

Masa moleculară influenţează spectrul relaxării tensiunilor, în special la temperaturi intermediare şi mari (>100°C).

Mase moleculare mari – platoul elastic şi regiunile de curgere vâscoasă diferă mult – temperatura de tranziţie vitroasă nu este influenţată. Creşterea masei moleculare determină o îmbunătăţire a proprietăţilor mecanice, nu atât de eficient ca formarea de structuri cristaline.

Polimer sintetic	Caracteristici polimer	Interacţiune cu mediul biologic	Domenii de utilizare
Polietilena	inert chimic	tendinţă de degradare	Ortopedie, chirurgie cardio-vasculară
Polipropilena	inert chimic, caracteristici mecanice bune	Nu se descompune	Chirurgia cardio-vasculară, Materiale pentru

Scanned with OKEN Scanner

			sutură
Poli(uretani)	Elasticitate, Aderiune la țesuturi	Scade rezistența la rupere, Descompunere	Chirurgia cardio-vasculară, Membrane pentru dializă, Bioadezivi
Poli(vinil alcool)	Rezisten]ță mecanică	Calcifiere, Fenomene de contracție	Inginerie tisulară, Chirurgie estetică,Sisteme de eliberare controlată a medicamentelor
Poli(metacrilat de metil)	Inert chimic, Rezistență mecanică	Nu se descompune	Oftalmologie, Stomatologie, Ortopedie, Cranioplastie

Polimeri sintetici utilizați în medicină

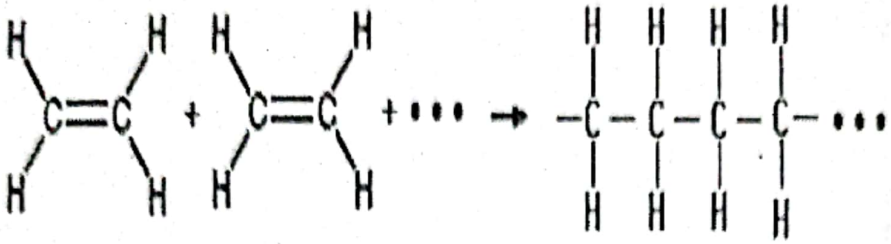
IV.2. Structura moleculara a polimerilor

Polimerii sunt compuşi chimici (în marea majoritate a cazurilor organici) cu molecule de dimensiuni mari (*macromolecule*) obținute din unirea într-un **lanț molecular (catenă)** a unui număr mare de **monomeri** - unități structurale de obicei identice. Aşa cum se cunoaşte, moleculele organice se formează prin legarea covalentă a atomilor de carbon cu alți atomi sau unități structurale. După modul cum sunt ocupate cele patru valenţe ale carbonului, pot exista următoarele situații: patru legături simple; două legături simple şi una dublă, două legături duble, o legătură simplă şi una triplă.

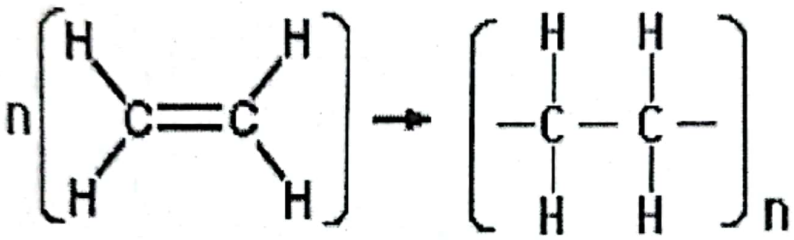
Hidrocarburile nesaturate au legături duble sau chiar triple, caz în care moleculele devin planare şi pot reacționa între ele sau cu alți compuşi dând naştere moleculelor gigant ale

Scanned with OKEN Scanner

polimerilor; de exemplu, în cazul etilenei C_2H_4 legăturile duble se pot desface permiţând unităţilor structurale să se lege şi să formeze **polietilena** conform schemei :



care poate fi reprezentată şi astfel:



unde *n* reprezintă numărul de unităţi structurale (monomeri) din lanţul macromolecular şi se numeşte **grad de polimerizare**, care pentru polimerii utilizaţi în tehnică are valori *n* = 103…106. Gradul de polimerizare se determină cu relaţia:

$$n = \frac{M_{polimer}}{M_{monomer}}, \qquad (7.1)$$

unde *Mpolimer* este masa moleculară a polimerului iar *Mmonomer* masa moleculară a monomerului.

În acelaşi mod, şi alţi atomi de H pot fi înlocuiţi cu atomi sau radicali liberi (grupuri structurale de atomi care au legături nesatisfăcute) rezultând practic un număr nelimitat de monomeri ce pot polimeriza.

Polimerii sintetici sunt amestecuri de macromolecule cu grade de polimerizare diferite,

Scanned with OKEN Scanner

caracteristică ce se numeşte **polidispersie de masă moleculară**; distribuţia fracţiilor reprezentând lanţurile cu un anumit grad de polimerizare *n* având caracter probabilistic pentru caracterizarea masică a unui polimer se fosesc două mărimi medii:

– **masa moleculară medie** *Mm* **determinată în funcţie de fracţia masică** a macromoleculelor şi definită prin relaţia:

$$\overline{M}_m = \sum m_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}, \qquad (7.2)$$

unde *mi* este fracţia masică a lanţurilor cu masa *Mi*, iar *Ni* numărul lanţurilor cu masa *Mi*;

– **masa moleculară medie** *M n* **determinată în funcţie de fracţia numerică** a lanţurilor şi definită prin relaţia:

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \qquad (7.3)$$

unde *xi* este fracţia numerică a lanţurilor cu masa *Mi*; pentru calculul gradului de polimerizare *n* cu relaţia (7.1) se consideră *Mpolimer* =*M n* .

Raportul

$$\frac{\overline{M}_m}{\overline{M}_n}$$

descrie mărimea intervalului de distribuţie a maselor moleculare sau *polidispersitatea* care pentru polimerii uzuali are valori 1,5...3, ajungând în unele cazuri să aibă şi valori peste 10. Gradul de polimerizare şi masa moleculară medie influenţează în mod deosebit proprietăţile fizice şi mecanice ale unui polimer.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile fizico-mecanice ale polimerilor sunt influenţate de compoziţia chimică şi de structură care se apreciază cu ajutorul a două caracteristici: **configuraţia şi conformaţia.**

Configuraţia se referă la relaţia de ordine a unităţilor structurale în cadrul lanţului macromolecular dată de legăturile chimice, ceea ce înseamnă că modificarea configuraţiei se poate face numai prin ruperea legăturilor chimice.

Considerând dispunerea grupelor laterale ale monomerilor care alcătuiesc catena (lanţul macromolecular) faţă de lanţul principal pot exista trei tipuri de aranjamente distincte, ilustrate în figura 7.2:

– aranjamentul **isotactic** – acela în care toate unităţile structurale X (atomii sau radicalii care caracterizează monomerul) sunt dispuse de aceeaşi parte a lanţului (v. fig. 7.2a);

– aranjamentul **sindiotactic** – acela în care unităţile structurale X sunt dispuse alternant de o parte şi de alta a lanţului (v. fig. 7.2b);

– aranjamentul **atactic** – acela în care unităţile structurale X sunt dispuse aleator faţă de lanţul principal (v. fig. 7.2c).

Polimerii care au aceeaşi compoziţie chimică dar aranjament diferit al monomerilor se numesc **steroizomeri**.

Conformaţia se referă la poziţia relativă a doi monomeri vecini, realizată prin rotirea în jurul legăturii simple dintre atomii de carbon; posibilitatea de rotire permite modificarea poziţiei monomerului vecin fără ruperea legăturii chimice; după un număr anumit de monomeri (implicit şi legături) poziţia monomerului următor este practic

Scanned with OKEN Scanner

independentă de cea a primului monomer, porțiunea respectivă a macromoleculei numindu-se *segment de lanț*. În acest mod, deși fiecare legătură are un unghi fix (aprox.109,5o) macromolecula rezultă sub forma unui lanț flexibil încolăcit. Aceasta înseamnă că distanțele dintre atomi sunt diferite în funcție de conformația lanțului (și implicit interacțiunile dintre ei), ceea ce influențează proprietățile fizico-mecanice ale polimerului.

Poziția relativă a lanțurilor macromoleculare încolăcite este aleatoare ceeea ce conferă **structură amorfă** polimerilor. În cazul polimerilor liniari se poate realiza și o ordonare la distanță pe anumite zone prin alinierea unor segmente de lanț, obținându-se o structură **parțial cristalină** apreciată prin **gradul de cristalinitate,** care exprimă procentual volumul zonelor cu structură cristalină.

Porțiunile de catene aranjate ordonat sunt numite **cristalite** și au o dispunere aleatoare în masa polimerului; prin anumite procedee tehnologice se poate realiza și o orientare a cristalitelor, obținându-se o texturare a zonelor cristaline; în figura 7.3 se prezintă schematic pozițiile lanțurilor moleculare în cazul structurilor amorfe, cristaline și texturate.

Scanned with OKEN Scanner

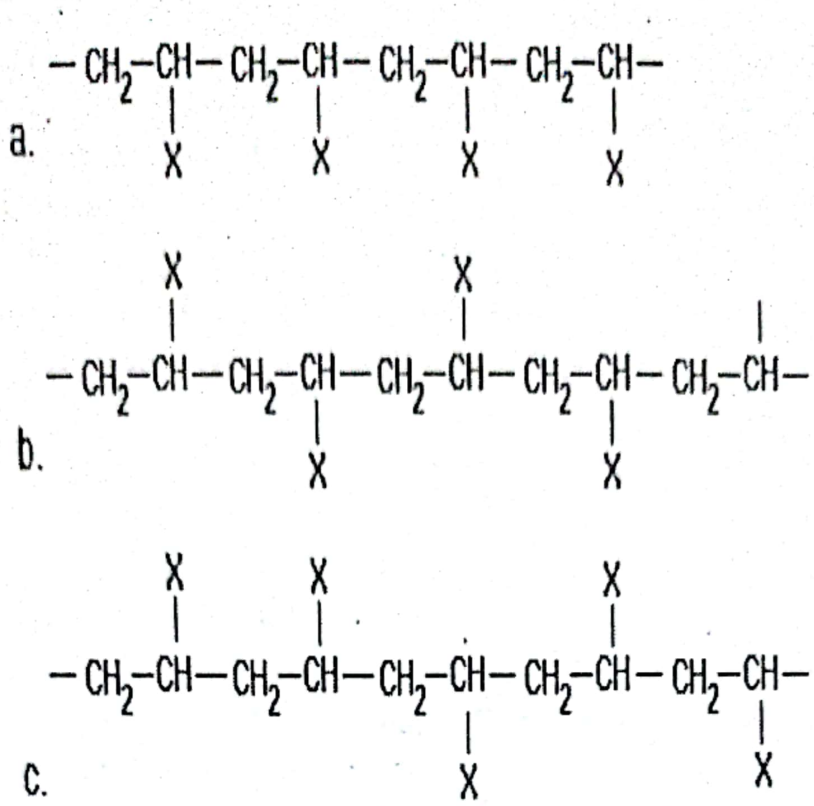


Fig. 7.2 Dispunerea grupelor laterale la stereoizomeri:
a – aranjament isotactic; b – aranjament sindiotactic; c – aranjament atactic

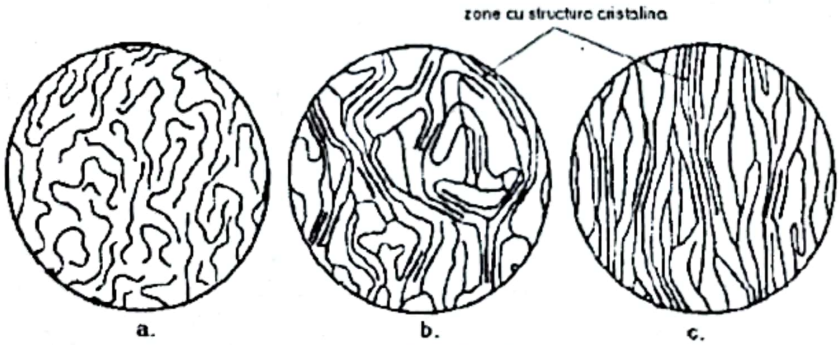


Fig 7.3. Structurile polimerilor liniari:
a – structură amorfă; b – structură cristalină; c – texturare cristalină

Cristalizarea poate conduce şi la realizarea unor structuri supramoleculare de tip **fibrile** şi/sau **sferulite**. Fibrilele rezultă prin orientarea cristalitelor pe o singură direcţie, iar sferulitele prin unirea mai multor fibrile în jurul unui nucleu aşa cum se observă în figura 7.4; o sferulită cuprinde atât fibrile cât şi cristalite orientate aleator, lanţuri moleculare de legătură şi zone cu structură amorfă.

Scanned with OKEN Scanner

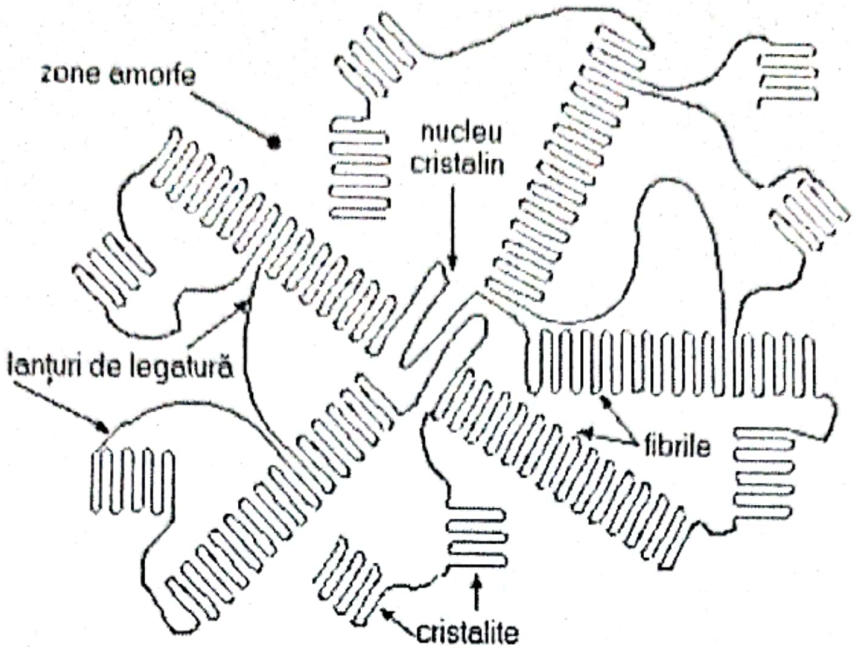


Fig. 7. 4. Reprezentarea schematică a componentelor unei sferulite

Lanțurile moleculare ale polimerilor liniari și ramificați se pot lega între ele prin punți formate dintr-o singură unitate structurală (atom sau radical liber) sau printr-un lanț scurt, rezultând o rețea tridimensională dezordonată numită **structură reticulară** – respectiv **polimer reticulat;** în cazul polimerilor reticulați noțiunea de macromoleculă își pierde sensul deoarece se formează un complex de legături în care catenele nu mai pot fi individualizate. Reticularea se poate realiza fie în timpul reacțiilor de sinteză, fie ulterior prin amestecarea polimerului cu un **agent de reticulare** (element sau compus chimic).

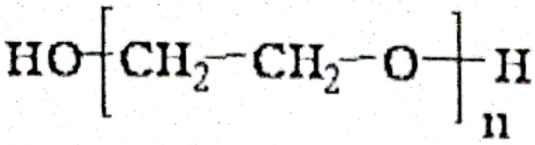
IV.3. Polimeri utilizați ca biomateriale

IV.3.1. Polieterii

Dintre polieterii care prezintă aplicații în domeniul medical, se prezintă în cadrul acestui capitol polietilenglicolul.

Polietilenglicolul

Scanned with OKEN Scanner



Structură şi sinteză

În anumite condiţii de reacţie, se pot condensa mai multe molecule de oxid de etilenă, obţinându-se astfel polietilenglicolul.

Proprietăţi

În ceea ce priveşte proprietăţile, polietilenglicolii se prezintă astfel:

- polimerii cu masa moleculară sub 600 sunt lichide vâscoase, incolore, iar cei cu greutate moleculară mai mare au consistenţă moale sau sunt substanţe solide, albe, insipide şi cu miros particular;
- solubili în apă, alcool etilic, cloroform, acetonă, benzen, toluen;
- insolubili în eter etilic, ulei de parafină;
- produsele cu masa moleculară mică sunt higroscopice;
- nu prezintă efecte fiziologice şi toxice;
- sunt toleraţi bine de organism.

Aplicaţii ca biomateriale

Diferiţi autori au studiat compatibilitatea PEG asupra efectului unor substanţe antimicrobiene. În majoritatea cazurilor se înregistrează o reducere a efectului biologic.

Cercetările efectuate *in vivo* cu combinaţii complexe de PEG şi diferite medicamente au dovedit influenţa polimerului asupra resorbţiei substanţelor active. Astfel, PEG 4000 dă complecşi cu unele barbiturice, determinând o micşorare a vitezei de solubilizare şi resorbţie a medicamentelor.

Scanned with OKEN Scanner

Polietilenglicolul se utilizează ca excipient pentru supozitoare, fiind solubil la nivelul mucoasei rectale. Dar amestecurile de PEG, de puritate avansată, pot conduce la apariţia unor incompatibilităţi (incompatibilitatea cu acid salicilic, întărirea în timp a supozitoarelor, interacţiunea cu unele materiale plastice din componenta ambalajelor). Calitatea supozitoarelor pe bază de PEG se apreciază după păstrarea unui timp îndelungat (16 luni): organoleptic, prin determinarea temperaturii de topire, a solubilităţii şi a rezistenţei la rupere.

Folosit ca excipient pentru unguente, PEG exercită efecte emoliente, antipruriginoase şi descongestionante. Se utilizează în preparate analgezice, antiseptice, antireumatice, caracterizându-se prin solubilitate în apă, lipofilicitate, miscibilitatea reciprocă a diferitelor tipuri de poli(etilen - glicoli), consistenţă variată în funcâie de structura chimică şi greutate moleculară. Dezavantajele utilizării PEG sunt: efectul iritant pentru mucoase, higroscopicitatea, acţiuni deshidratante şi astringente manifestate asupra pielii, efectul osmotic puternic.

Utilizaţi ca vehicule, PEG fluizi au efecte de hidrofilizare şi solubilizare, fiind utilizaţi pentru medicamente de uz extern şi intern.

De asemenea, PEG se utilizează ca agenţi antispumant, agenţi de aglutinare, asigurând aderenţa între particulele de pulberi granulate, agenţi de îngroşare (se utilizează pentru mărirea vâscozităţii colirelor, siropurilor, unguentelor, pastelor), agenţi de suspensie (asigură distribuirea omogenă a fazei solubile în mediul de dispersie), agenţi de gelificare (utilizaţi în prelucrarea unguentelor hidrosolubile), agenţi de ameliorare a

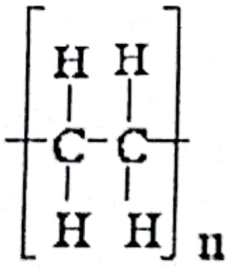
Scanned with OKEN Scanner

consistenței (utilizați la prelucrarea emulsiilor datorită proprietății de modificare a densității fazelor în sistemele disperse), agenți de reținere a umidității (împiedică deshidratarea preparatelor farmaceutice), agenți de acoperire gastrosolubili și ca agenți antidezagreganți (substanțe care se adaugă comprimatelor pentru realizarea unei dezagregări lente și obținerea de preparate cu acțiune prelungită).

IV.3.2. Polietilena, PE

Polietilenele (PE) constituie o familie de polimeri termoplastici. În funcție de condițiile de polimerizare se obțin diferite sorturi :

- polietilena cu densitate joasă, radicalică (LDPE);
- polietilena cu densitate joasă, liniară (LLDPE);
- polietilena cu densitate înaltă (HDPE);
- polietilena de înaltă masă moleculară (UHMWPE).



Structură și sinteză

Polietilena se obține prin mai multe procedee și mecanisme de polimerizare:

- LDPE, cu catene cu multe ramificații lungi, se obține prin polimerizarea etenei la presiune înaltă;

Scanned with OKEN Scanner

- HDPE are catene liniare cu ramificaţii scurte, în număr redus, şi se obţine prin polimerizarea etilenei la presiune medie şi joasă, folosind un catalizator de oxid de molibden sau trioxid de crom, respectiv prin polimerizarea Ziegler-Natta, utilizând drept catalizatori compuşi de titan şi conducând reacţia la presiune atmosferică;

- LLDPE are catene drepte cu ramificaţii scurte şi se obţine prin polimerizarea etilenei printr-un proces bazat pe catalizatori Ziegler-Natta, la presiune joasă;

- UHMWPE se obţine prin polimerizare cu catalizatori metalocenici.

Proprietăţi

LDPE este un solid, incolor şi transparent în strat subţire, iar în strat gros este opacă, translucidă, albicioasă, flexibilă şi rezistentă la şoc; este sensibilă la temperatura de la 60-80°C.

HDPE este mai densă, mai albicioasă, mai opacă şi mai puţin suplă, pentru o aceeaşi grosime; ea rezistă la o temperatură până la 115°C. Creşterea gradului de cristalinitate este însoţită de mărirea durităţii, rigidităţii şi rezistenţei la rupere, a rezistenţei chimice, de scăderea permeabilităţii şi rezistenţei la şoc.

Polietilenele prezintă rezistenţă chimică, în general foarte bună: la acizi slabi şi acizi tari neoxidanţi, la baze slabe şi tari, la solvenţi organici sub 80°C, dar sunt permeabile. Recipientele din polietilenă pot conţine alcool, care se conservă bine, dar cu o uşoara difuzie; eterul şi acetona difuzează rapid. Sunt rezistente la fluor, dar nu la clor; bromul şi iodul sunt absorbili.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1 cuprinde câteva prorietăți ale LDPE și HDPE, care prezintă aplicații biomedicale.

Tabel 1. Proprietățile LDPE și HDPE

Proprietatea	Valoarea pentru LDPE	Valoarea pentru HDPE	Unități de măsură
Densitate	0,915-0,935	0,941-0,967	g/cm^2
Rezistență la tracțiune	6,9-17,2	18,6-30,3	MPa
Alungire la rupere	100-700	100-1000	%
Coeficient de dilatare termică liniară	$(180-396)\cdot10^{-6}$	$(108-198)\cdot10^{-6}$	$mm/mm/^oC$
Absorbția apei	<0,01		%
Claritate	translucid		% transmisie

Aplicații ca biomateriale

În domeniul chirurgiei cardiovasculare, polietilena rigidă se utilizează pentru fabricarea valvelor cardiace, carcasei pompelor, elementelor de conectare cu țesuturile înconjurătoare, în pofida unor dezavantaje ca: duritate mică, dificultăți de prelucrare, fragilitate, prezența incluziunilor.

Polietilena se foloseşte şi pentru cranioplastii. Cranioplastia este indicată în repararea defectelor craniene rezultate în urma tumorilor, deficitului osos, traumatismelor, anomaliilor congenitale sau infecțiilor, şi implică o corelare a noțiunilor de neurochirurgie şi a tehnicilor de protezare. S-a constatat ca HDPE poroasă *Flexblock* este un material adecvat pentru

Scanned with OKEN Scanner

cranioplastii datorită accesibilității, posibilității de sterilizare fără modificarea formei și rezistenței, conductibilității termice apropiate de cea a țesutului înconjurător, atașării la craniu cu materiale de sutură obișnuite, absenței acumulării de secreții sub scalp, absenței reacției de respingere, precum și nedegradării și nedeformării în timp.

Un alt domeniu de utilizare al polietilenei este ortopedia. Astfel, polietilena de masă moleculară foarte mare (UHMWPE) este utilizat ca material de elecție pentru obținerea cupei acetabulare, din cadrul implantului total de șold.

Recent, în chirurgia urechii, s-a introdus și a avut succes polietilena poroasă sub denumire de *Plastipore*.

În cabinetul de stomatologie, ca materiale de protecție a plăgilor parodontale se folosesc o serie de materiale, sub formă de pansamente. O față a acestor pansamente adezive este acoperită de un film de polietilenă, iar cealaltă de o folie de hârtie protectoare care poate fi îndepărtată în timpul utilizării. Pansamentele adezive sunt utilizate în protecția plăgilor rezultate prin aplicarea unor grefe epitelio-conjunctive sau unor grefe gingivale libere.

Copolimeri ai etenei și acetatului de vinil se utilizează în confecționarea gutierelor totale, întrebuințate pentru profilaxia traumatismelor dento-maxilare.

Adeseori, în practică, stomatologul trebuie să sutureze o serie de părți moi (endo- sau exobucale). Sutura este ultimul timp operator al unei intervenții chirurgicale care condiționează cicatrizarea și rezultatul final. Printre materialele de sutură utilizate în stomatologie se folosesc

Scanned with OKEN Scanner

firele sintetice neresorbabile, printre care şi fire de polietilenă, deoarece sunt considerate printre cele mai rezistente fire sintetice de sutură. Dintre condiţiile impuse firelor de sutură amintim: să fie suple, rezistente la tracţiune, să nu întreţină o reacţie inflamatorie prin capilaritate, să fie elastice şi rezistente la elongaţie. Dintre proprietăţile biologice impuse materialelor de sutură amintim: să fie bine tolerate şi să nu provoace stări alergice sau reacţii inflamatorii, sterilizarea lor să nu le diminueze rezistenţa omogenitatea şi suplețea. Firele de PE sunt inerte, nu suferă procese de degradare hidrolitică şi se folosesc mai mult pentru suturi tegumentare.

Pe lângă utilizările amintite mai sus, polietilena se mai utilizează pentru: pungi/saci pentru condiţionarea sterilă a implanturilor sau fluidelor biologice, pistoane pentru seringi, protectori pentru ace pentru seringă, tuburi pentru catetere.

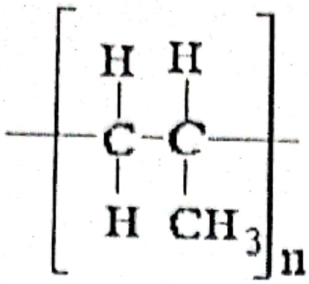
Principalele tehnologii de prelucrare: formarea prin injecţie, extrudere, termoformare, formare rotaţională.

IV.3.3. Polipropilena, PP

Polipropilena (PP) un material termoplastic interesant din punct de vedere al aplicaţiilor biomedicale, datorită combinării câtorva proprietăţi: buna rezistenţă chimică şi termică, bune proprietăţi mecanice şi electrice, cu o prelucrare uşoară .

Structură şi sinteză

Scanned with OKEN Scanner



Polimerizarea propilenei se realizează numai cu ajutorul catalizatorilor organometalici ce conţin centre active de polimerizare (catalizator Ziegler) şi asigură o creştere regulată, geometrică a lanţului macromolecular.

Proprietăţi

Proprietăţile polipropilenei sunt determinate de structura chimică (homopolimer, copolimer statistic sau bloc) şi de variaţia masei moleculare, de gradul de cristalinitate şi de aditivi. În tabelul 2 se prezintă valorile principalelor proprietăţi ale polipropilenei.

Tabel 2. Proprietăţile polipropilenei

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**
Densitatea	**0,903**	**g/cm^3**
Rezistenţa la tracţiune	**35,5**	**MPa**
Modulul de elasticitate	**1380**	**MPa**
Modulul de încovoiere	**1690**	**MPa**
Duritatea	**100**	
Coeficientul de dilatare liniară	**90·10^{-6}**	**mm/mm/^{o}C**
Absorbţia apei	**< 0,03**	**%**
Rezistenţa dielectrică	**24-28**	**kV/mm**

Remarcăm câteva proprietăţi care determină câteva aplicaţii importante ale PP:

Scanned with OKEN Scanner

excelentă rezistenţă chimică, impermeabilitate la apă, densitate mică, rezistenţă termică foarte bună, un raport bun rigiditate/tenacitate, proprietăţi dielectrice foarte bune.

Aplicaţii ca biomateriale

Spre deosebire de polietilenă, polipropilena poate fi sterilizată la cald, prin autoclavare. Se indică pentru fabricarea de filme şi articole sterilizabile cu apă fierbinte, recipiente rigide; este polimerul cel mai utilizat pentru seringi de unică întrebuinţare.

Compatibilitatea cu sângele a materialelor polimere utilizate în domeniul chirurgiei cardiovasculare depinde, în mare măsură, de formarea unui strat de fibrină şi vascularizarea ulterioară implantării, adică de constituirea unui pseudoendoteliu, proces lent, uneori imposibil în cazul dispozitivelor de protezare care suferă flexiuni şi alungiri repetate.

O soluţie ar putea fi utilizarea microfibrelor din polipropilenă grafitată, cu structură scheletată, capabile să formeze un pseudoendoteliu, rezistent la acţiunea forţelor de forfecare din partea sângelui şi a diferenţelor de presiune dintre contracţia cardiacă şi relaxare.

Polipropilena rigidă, de densitate mare, este indicată pentru realizarea dispozitivelor de pompare a sângelui. Astfel, PP se utilizează pentru fabricarea valvelor cardiace, carcasei pompelor, elementelor de conectare cu ţesuturile înconjuratoare.

Conceptul utilizării suturilor drept sistem de transport al medicamentelor este un subiect de interes pentru chirurgia modernă şi se bazează pe observaţia că eliberarea lentă a agenţilor

Scanned with OKEN Scanner

antimicrobieni în apropierea plăgii are ca rezultat o îmbunătățire remarcabilă a procesului de vindecare, cu diminuarea pericolului de infecție sau inflamații. În acest scop se utilizează polipropilena din care se confecționează firele de sutură. Hinsch a descoperit rezultate foarte bune în cazul unui nou material compozit format din amestecul dintre LLDPE şi PP. Materialul astfel obținut este caracterizat de tenacitate înaltă şi flexibilitate mare, siguranță bună a nodului şi mânuire uşoară, toate acestea combinându-se cu proprietățile tipice ale polipropilenei: inerție, reacții scăzute a țesutului, putere mare de retenție. Firele chirurgicale sunt obținute prin extruderea polimerului în filamente orientate şi călite. Rezistența la infecții a suturilor din PP este corelată cu inerția biologică a polimerului, ceea ce menține nemodificată sutura mai mult de 2 ani. Firele de sutură din PP (*Prolene* produsă de Ethicon şi *Surgilene* produsă de Davis şi Gek) determină o reactivitate foarte mică a țesutului. Deşi firele pentru sutură realizate din PP au elasticitate puțin mai mare ca a monofilamentelor realizate din poliamide alifatice, ele au rezistență mare la tracțiune şi prezintă cea mai bună rezistență la infecții. Suprafața foarte netedă a firelor de sutură realizate din polipropilenă face posibilă legarea lor în nod, dar totodată aceasta caracteristică influențează siguranța nodului, acesta având tendința de a se desface.

Protezele sintetice ocupă un loc tot mai important în chirurgia reparatorie a peretelui abdominal. Polipropilena a fost introdusă pentru aplicații chirurgicale de acest tip în 1959, sub denumirea de *Marlex*. Aceste țesaturi sunt mai suple decât nylonul folosit la început şi sunt

Scanned with OKEN Scanner

extensibile într-un sens dictat de conformația țesăturii. În general au sub 1 mm grosime.

Firele sintetice neresorbabile de PP au fost folosite în domeniul stomatologic ca materiale de sutură încă din 1960. Aceste materiale, datorită faptului că sunt inerte, nu se degradează hidrolitic și se folosesc mai mult pentru suturi tegumentare. Condițiile impuse firelor de sutură sunt aceleași ca cele amintite la polietilenă.

Alte aplicații ale PP: proteze externe termoformate, filme pentru condiționarea sterilă a instrumentarului medical, duze rigide, corpul principal al seringilor, vase sterilizabile.

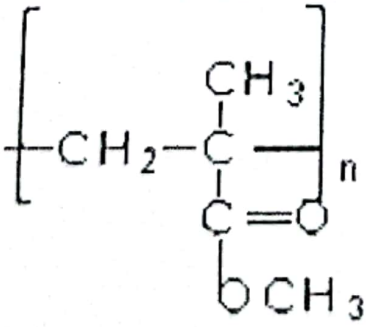
Principalele tehnologii de prelucrare: prin injecție, prin extrudere, turnare și sudare, suflare, termoformare.

IV.3.4. Polimeri ai acidului acrilic (PA) și metacrilic (PMA)

Unul dintre cei mai importanți reprezentanți ai polimerilor acrilici cu aplicații biomedicale este poli(metacrilatul de metil).

Poli(metacrilatul de metil)

Este un polimer termoplastic amorf, dur, rigid, casant. Este unul dintre cei mai importanți polimeri acrilici cu aplicații biomedicale.



Structură și sinteză

Poli(metacrilatul de metil) (PMMA) se sintetizează prin polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţi

Tabelul 7 prezintă câteva dintre proprietăţile PMMA.

Tabel 7. Proprietăţile poli(metacrilatului de metil)

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură
Densitatea	1,17	g/cm^3
Rezistenţă la tracţiune	La rupere – 48-76	MPa
Modulul de elasticitate	2241-3240	MPa
Duritatea	Scala modificată M68-105	
Absorbţia apei	0,1-0,4	%

Sunt de remarcat câteva proprietăţi: PMMA poate fi folosită până la –40°C, este un material inflamabil, un bun izolator termic. Are rezistenţă la rupere, la compresiune şi modulul de elasticitate de două ori mai ridicate ca la HDPE.

Aplicaţii ca biomateriale

Principalele aplicaţii în oftalmologie a PMMA şi copolimerilor săi decurg din următoarele proprietăţi: claritate şi transparenţă foarte bune, indice de refracţie adecvat, excelentă stabilitate faţă de apă, excelentă stabilitate dimensională, rigiditatea, duritatea şi tenacitatea foarte bune, nu se descompune în mediul biologic şi datorită faptului că nu produce iritaţii. Astfel, PMMA se utilizează la fabricarea lentilelor de contact dure şi a lentilelor intraoculare. Dezavantajele acestui polimer: permeabilitate mică pentru oxigen, umectabilitate redusă datorită hidrofobiei. Din cauza umectabilităţii reduse, utilizatorii de lentile de contact din PMMA trebuie

Scanned with OKEN Scanner

să folosească şi adjuvanţi de umectare, pe suprafaţa internă a lentilei. Poli(metacrilatul de metil) ajută şi la confecţionarea keratoprotezelor (pentru protezarea corneei). Se semnalează dificultăţi în ataşarea protezelor la ţesutul corneal, biocompatibilitatea fiind cerinţa majoră.

Utilizarea cimenturilor acrilice (aşa numitele PMMA autopolimerizabile) în ortopedie datează din perioada anilor '60 şi a permis fixarea diferitelor proteze, printre care proteza totală de şold. De remarcat că cimenturile acrilice realizează doar o fixare mecanică atât faţă de os cât şi faţă de implantul metalic/polimeric, fără a fi adezivi, în adevăratul sens al cuvântului. Recent, se încearcă utilizarea de cimenturi acrilice compozite, cu componente ceramice, în dorinţa de a obţine cimenturi bioactive, care să permită refacerea structurii osoase şi o mai bună interfaţă cu osul.

PMMA cunoaşte o gamă largă de aplicaţii în stomatologie. După afirmarea PMMA ca material protetic, următorul pas a fost făcut prin introducerea acestuia în condiţiile cavităţii bucale, cu posibilităţi variate de pigmentare.

Condiţiile unui polimer dentar bun sunt următoarele: densitate apropiată de cea a dintelui, rezistenţa la abraziune egală cu cea a dintelui, elasticitate suficientă, fragilitate redusă, transparenţă, fabricare şi prelucrare uşoară, stabilitate la modificările de temperatură, absorbţie mică a apei şi deformare redusă în contact cu aceasta, precum şi absenţa efectelor toxice sau iritante asupra ţesuturilor înconjurătoare. Dezavantajele acestui polimer: comparativ cu ţesuturile dentare dure, PMMA prezintă valori diferite ale durităţii, rezistenţei la

Scanned with OKEN Scanner

compresiune, abrazivității și coeficientului de dilatare termică, la acestea se adaugă contracția de polimerizare și absorbția de apă.

Un dezavantaj major al protezelor confecționate din polimeri este degradarea acestora din cauza îmbătrânirii, care conduce la schimbarea culorii, opacifiere, mărirea fragilității, pierderea supleții, micșorarea rezistenței la tracțiune, a alungirii, la rupere și a rezistenței la șoc. Printre cauzele îmbătrânirii pot fi menționate: modificările coloido-chimice ale polimerului, suprasolicitările piesei protetice provocate de tracțiune și de tensiunile interne datorită repartizării neuniforme a forțelor masticatorii, precum și gonflarea prin pătrunderea apei și salivei în porii compusului macromolecular. Este posibilă eliminarea sau atenuarea efectelor îmbătrânirii polimerului prin modificarea condițiilor de polimerizare și prelucrare.

Astfel, PMMA se folosește pentru baze ale protezelor sau confecționarea dinților artificiali, precum și ca materiale de restaurare.

Poli(metacrilatul de metil) a fost utilizat pentru amprentarea câmpurilor protetice edentate total, cu intenția de a transforma amprenta prelucrată în lingura individuală, bază de șablon sau chiar baza viitoarei proteze. Tehnica a fost părăsită datorită multiplelor deficiențe observate.

PMMA (auto- sau termopolimerizabil) se mai utilizează și în confecționarea portamprentelor (lingurilor de amprentă) care constituie un suport rigid în care se aplică materialul de amprentă și cu ajutorul căruia aceste se inseră și se dezinseră de pe câmpul protetic.

Poli(metacrilatul de metil) se utilizează pentru obținerea materialelor compozite

Scanned with OKEN Scanner

biodegradabile care se caracterizează prin abilitatea de a reține proprietățile țesuturilor destul timp pentru a obține o vindecare bună a fracturii și, de asemenea, de a se degrada treptat în compuși biocompatibili care pot fi eliminați din corp fără să provoace efecte secundare.

Răşinile acrilice autopolimerizabile se utilizează ca materiale pentru imobilizări dentare. Mobilizarea dentară patologică acompaniază o serie de afecțiuni dento-parodontale: traumatisme, parodontopatii marginale, disfuncții mandibulare, tumori etc. Răşinile acrilice destinate reconstituirilor provizorii s-au diversificat mult în ultimele decenii. Cele mai multe restaurări provizorii se efectuează din această categorie de răşini. Spre deosebire de acrilatele autopolimerizabile, cele termopolimerizabile se indică pentru restaurări provizorii de durată mai lungă. Calitățile mecanice şi cromatice sunt superioare celor autopolimerizabile.

Răşinile diacrilice compozite se utilizează şi ca adezivi ortodontici, fiind necesară îndeplinirea unei serii de condiții specifice:

- să adere la bazele ataselor;
- să aibă un timp de priză reglabil (convenabil) care să permită fixarea concomitentă a cât mai multor lăcaşe atât în cursul tehnicilor directe cât şi a celor indirecte;
- consistența adezivului să împiedice alunecarea ataşului lipit pe dinte în timpul perioadei de întărire;
- îndepărtarea facială a excesului de material după efectuarea prizei;
- la îndepărtarea aparatului ortodontic, ataşele să se dezlipească uşor, fără a provoca fracturi în grosimea smalțului, iar

Scanned with OKEN Scanner

microfilamentele rămase în smalţ să nu se coloreze în timp;

- insolubilitatea în mediul bucal.

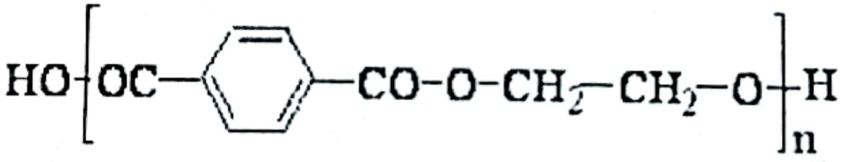
Un adeziv ortodontic trebuie să aibă un timp de manipulare suficient de lung pentru ca ortodontul să poată lipi cât mai multe atașe cu o singură doză.

Principalele tehnologii de prelucrare: formare prin turnare, injecţie, extrudere, termoformare, uzinare.

IV.3.4.1. Poliesteri saturaţi

Dintre poliesterii saturaţi utilizaţi frecvent pentru aplicaţii biomedicale, vom trata în acest capitol polietilentereftalatul.

Polietilentereftalatul (PET) este cel mai răspândit polimer termoplastic utilizat în industria textilă, în producerea de pelicule video şi audio, răşini cu aplicaţii industriale şi alte aplicaţii speciale.



Structură şi sinteză

Este unul dintre puţinii polimeri de policondensare ce poate exista atât în stare amorfă, cât şi în stare cristalină.

Polietilentereftalatul este un polimer rezultat prin reacţia de policondensare dintre dimetil-tereftalat şi etilen-glicol.

Proprietăţi

Polietilentereftalatul se remarcă printr-o largă utilizare, ceea ce a generat numeroase studii asupra proprietăţilor sale fizice şi chimice. În

Scanned with OKEN Scanner

contrast cu alți polimeri, el dovedește o remarcabilă rezistență hidrolitică, termică, oxidativă sau fotochimică.

Este un polimer cu excelente proprietăți fizice, putând fi convertit în stare amorfă sau semicristalină. Prin prelucrare adecvată, se pot obține structuri cristaline orientate, deosebit de transparente.

Tabel 9. Proprietățile polietilentereftalatului

Proprietăți	**Valoarea**	**Unități de măsură**
Densitatea	1,40	g/cm^3
Rezistența la tracțiune	50	MPa
Modulul de elasticitate	1724	MPa
Alungirea la rupere	180	%
Duritatea	R105	
Coeficientul de dilatare termică liniară	$9,1 \cdot 10^{-5}$	mm/mm/°C
Absorbția apei	<0,1	%
Claritatea	90	% transmisie
Rezistența dielectrică	26	kV/mm
Punctul de topire	245	°C

Aplicații ca biomateriale

Polietilentereftalatul prezintă inerție chimică şi nu se descompune în mediul biologic, caracteristici importante având în vedere utilizările PET în diferite aplicații biomedicale.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, Dacron este o fibră poliesterică fabricată din PET şi folosită în domeniul cardiovascular la confecţionarea de grefe vasculare şi valve cardiace. Protezele vasculare, fabricate sub formă de tuburi textile poliesterice, sunt cele mai folosite în chirurgia vasculară pentru înlocuirea vaselor de sânge, de mărime medie şi mare. După o perioadă de folosire de 15-20 de ani, se poate spune că grefele din Dacron, utilizate în vena aortă şi iliacă, au dat rezultate foarte bune.

În scopul îmbunătăţirii biocompatibilităţii grefelor sintetice poroase, s-a propus ca structura textilă a PET să fie impregnată sau acoperită cu proteine reticulate (albumină, colagen, gelatină). Nu s-au evidenţiat diferenţe între implanturile acoperite şi cele neacoperite cu proteine. Totuşi, singura diferenţă găsită, a fost cea privitoare la viteza procesului de vindecare, care tinde să scadă la grefele acoperite cu proteine. Deoarece proteza nu este permeabilă la sânge, fiind gata de a fi implantată imediat ce este scoasă din mediul steril, nevoia transfuziei de sânge şi a manipulării înaintea operaţiei este redusă. În plus, deoarece învelişul de proteine se resoarbe încet, s-a propus ca antibioticele şi factorii de creştere să fie adăugaţi învelişului proteic, în scopul reducerii riscului apariţiei infecţiei şi grăbirii procesului de vindecare a neointimei.

S-au realizat de asemenea fire de sutură formate din doi polimeri sintetici, unul având punctul de topire mai mic decât celălalt, prin împletirea filamentului de PET în jurul unui miez de PP. Filamentul a fost încălzit la o temperatură la care polipropilena s-a topit, şi apoi a fost întins la cald, până polipropilena a umplut spaţiile goale ale filamentului de polietilentereftalat. În a doua

Scanned with OKEN Scanner

etapă, sistemul PET/PP a fost acoperit de polipropilenă topită, care apoi a fuzionat cu polipropilena lichefiată, din interior. Compozitul ce rezultă este folosit pentru suturi chirurgicale, fiind flexibil şi neabsorbabil şi combinând avantajele mono- şi multifilamentelor. Tenacitatea lui este mult mai ridicată decât cea a suturilor monofilamentoase. Prezintă o excelentă siguranţă a nodului pe care îl formează la suturi.

În chirurgia defectelor peretelui abdominal antero-lateral, atunci când obiectivul este restaurarea funcţională a peretelui abdominal, alegerea se va fixa pe o proteză de Dacron, datorită extensibilităţii sale largi. Când eventraţia este mediană, rupând aşa-zisul tendon comun anterior al muşchilor abdominali - linia albă, o plasă mare de Dacron se poate fixa sub tensiune moderată direct înapoia muşchilor drepţi abdominali, după închiderea foiţelor exterioare ale tecii acestora, deci properitoneal. Astfel, proteza permite menţinerea în poziţie fiziologică a muşchilor drepţi, restaurând integral morfologia parietală şi funcţia acestuia.

Studiind riscul carcinogen, în literatură se arată că plăcile plane şi mai puţin cele perforate, introduse subcutan la şobolan, au produs circa 19%, respectiv 4% tumori sarcomatoase, dar la plasele cu ochiuri de 0,05 mm, nu a observat tumori. În practica clinică nu s-a raportat nici un caz la peste 30 de ani de utilizare.

Apariţia de noi materiale sintetice pentru protezare (fibre carbon, Kevlar), demonstrează că materialul ideal nu este înca descoperit şi deci Dacronul nu este perfect.

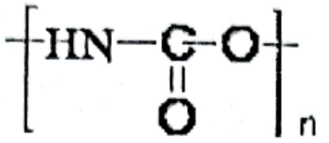
Tehnologii de prelucrare: injecţie; extrudere; termoformare.

Scanned with OKEN Scanner

IV.3.4.2. Poliuretani

Compuşii macromoleculari de tip poliuretanic reprezintă o clasă de polimeri cu numeroase şi interesante aplicaţii biomedicale.

Structură şi sinteză



Poliuretanii conţin în molecula lor un număr mare de legături de tip uretanic, indiferent de structura celorlalte părţi ale lanţului.

În principal, toţi poliuretanii (PU) conţin în lanţul principal grupa uretanică numai că, repetarea ei nu este regulată, homopolimerii poliuretanici fiind mai puţin comercializaţi. Cei mai mulţi poliuretani rezultă din reacţia diizocianaţilor cu compuşi di- sau polihidroxilici. Biomaterialele PU convenabile sunt cele secvenţate, în care alternează porţiuni flexibile şi rigide.

Proprietăţi

În funcţie de tipul monomerilor utilizaţi şi de structura polimerului rezultat, PU pot fi de mai multe tipuri: PU termoplastici cu structură lineară, PU cu structură spaţială, PU elastomeri.

Proprietăţile mecano-chimice ale PU depind de omogenitatea structurală, condiţionată de compatibilitatea dintre segmente, natura agentului de reticulare şi condiţiile de desfăşurare ale acestui proces.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 10. Proprietățile poliuretanilor termoplastici

Proprietatea	Valoarea	Unități de măsură
Densitatea	1,11-1,28	g/cm^2
Rezistența la tracțiune	10,3-76	MPa
Modulul de elasticitate	2,3-10	MPa
Alungirea la rupere	110-1000	%
Absorbția apei 24 ore	0,3	%
Temperatura de tranziție sticloasă	-51	°C

Aplicații ca biomateriale

Aplicațiile medicale ale elastomerilor PU contribuie mult la calitatea sistemului de îmbunătățire a sănătății. Cerințele de PU sunt în continuuă creştere, PU fiind acceptați ca biomateriale în majoritatea aplicațiilor care cer compatibilitate cu țesuturi moi sau cardiovasculare.

Pentru aplicații biomedicale, se cere ca rezultatele privitoare la proprietățile mecanice ale PU. să fie corelate cu testele *in vivo* şi *in vitro*, incluzând răspunsul tisular şi compatibilitatea cu sângele a suprafețelor nemodificate sau heparinizate.

Studiul problemelor legate de acceptarea implantului PU de către sistemul fiziologic a fost condus prin urmărirea modificărilor în timp, *in vivo*, a biodegradării, hidrolizei şi texturii suprafeței compusului macromolecular.

Scanned with OKEN Scanner

Biodegradarea PU, condiționată de configurația macromoleculară, este mai accentuată în domeniile amorfe decât în cele cristaline, care prezintă o împachetare compactă și regulată, datorită geometriei moleculare și forțelor intermoleculare.

Mediul biologic acționează asupra PU prin înmuierea și descompunerea în profunzime și, respectiv, prin micșorarea rezistenței la rupere a acestuia.

Una din caracteristicile PU este adeziunea bună la țesuturi. Astfel, PU se utilizează ca adezivi tisulari și în endoprotezare, bazându-se pe absența toxicității, inerției chimice și biologice, precum și pe stabilitatea fizico-mecanică.

Aplicațiile PU mai includ: tuburi endotraheale, suturi în chirurgia vasculară, componente ale inimii artificiale (valve, artere, vene), membrane pentru dializă, adezivi pentru țesutul nervos, materiale pentru reconstituire dentară, substituenți de gips (PU expandați *in situ*), substituenți de piele (pentru arsuri grave), proteze mamare, tuburi naso-gastrice, peacemakere.

Elastomerii poliuretanici termoplastici se folosesc, după cum am menționat mai sus, la confecționarea cateterelor. *Textin* este materialul din care se confecționeaza tuburile flexibile, cu pereți subțiri, folosite sub formă de catetere venoase. *Textin* nu conține plastifianți și nu produce gaze corozive la incinerare.

Baydur este un material poliuretanic care se folosește pentru confecționarea scaunelor de spital multifuncționale, acestea fiind durabile, ușor de manevrat și ușor de curățat. *Baydur* se folosește, de asemenea, și pentru realizarea

Scanned with OKEN Scanner

sistemului modular de dializă, fiind un material transparent şi având o rezistenţă mecanică mare.

După cum am menţionat mai sus, un alt domeniu de aplicare al PU este reprezentat de componentele inimii artificiale. Toate componentele sistemului cardiovascular (artere, vene, valve) sunt materiale compozite, care prezintă diferite caracteristici de deformare în direcţie transversală şi longitudinală. Această anizotropie este esenţială pentru asigurarea funcţiilor fiziologice, cum ar fi acomodarea vaselor de sânge la modificările sistolice şi diastolice ale presiunii sanguine şi funcţionarea valvelor inimii.

Se pare că introducerea acestei anizotropii a ţesuturilor naturale asigură succesul poli(eter-uretanilor) în aplicaţii de scurtă durată.

Utilizaţi ca peacemakeri (stimulează inima pentru a reveni la ritmul normal), PU sunt implantaţi subcutanat şi conectaţi la muşchii inimii cu ajutorul unor electrozi. Se preferă PU în acest scop datorită rezistenţei mari la tracţiune.

Un alt produs comercial poliuretanic se utilizează sub denumirea de *Medtronic* şi este un material care permite realizarea de inserţii chirurgicale facile şi creşterea elasticităţii implanturilor obţinute.

În domeniul ortopedic, polimerii poroşi sub forma spumei poliuretanice, sunt materiale de elecţie pentru implanturi ortopedice. Astfel, spuma poliuretanică, preparată prin interacţiunea unei răşini trihidroxilice cu exces de diizocianat, se aplică în ortopedie sub denumirea de *Ostamer*, în amestec cu catalizator adăugat în timpul intervenţiei chirurgicale.

Scanned with OKEN Scanner

Testat pe animale şi clinic, în fracturi acute şi patologice, *Ostamer* realizează o fixare imediată şi sigură a osului, acţionând ca un ax intramedular care asigură rezistenţă mecanică, contribuie la reabilitarea rapidă şi regenerarea ţesutului osos al gazdei, în condiţiile unei reacţii tisulare rapide.

În stomatologie, ca materiale utilizate la sigilarea şanţurilor şi fosetelor (ca procedeu în cadrul profilaxiei dentare), s-au folosit materialele poliuretanice, constituienţi ai lacurilor fluorurate, ele asigurând doar rolul de barieră mecanică între mediul bucal şi zonele retentive. Actualmente, se utilizează mai puţin datorită retenţiei nesatisfăcătoare.

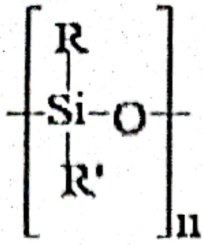
Poliuretanii ce intră în compoziţia cimenturilor dentare, se aplică în domeniul tehnicilor de colaj, şi anume ca punţi şi imobilizări adezive şi, de asemenea, ca agregări adezive în ortodonţie.

Tehnologii de prelucrare: formarea prin injecţie, extruderea, compresia, formarea prin transfer.

Polimeri siliconici

Polimerii siliconici (siliconi, polisiloxani) sunt polimeri cu caracter organic-anorganic denumiţi, în general, polimeri elementorganici. Se caracterizează prin catene în care există o alternanţă între atomi de siliciu şi atomi de oxigen, legaţi prin valenţe simple celelalte două valenţe ale siliciului fiind satisfăcute cu radicali organici. Au o importanţă deosebită, atât din cuprinzătorul domeniu al cercetării lor ştiinţifice, cât şi din vastele lor aplicaţii biomedicale.

Scanned with OKEN Scanner



Structură şi sinteză

unde R, R' sunt grupe alchil sau aril.

Poliorganosiloxanii se obţin pe calea hidrolizei clorsilanilor, alcoxisilanilor, acetoxisilanilor sau a silazanilor, urmată de condensarea silanolilor rezultaţi.

Proprietăţi

S-a arătat că natura substituenţilor influenţează proprietăţile polisiloxanilor. Astfel, variind natura grupelor R şi R', siliconii obţinuţi pot avea temperaturi de vitrifiere cuprinse între 28°C şi 400°C. Masa moleculară şi structura lanţului polisiloxanilor influenţează, de asemenea, proprietăţile. Astfel, poli(dimetil-siloxanul) (R, R'= CH_3) cu structura liniară şi $\bar{M} \approx 1.200.000$ este înalt-elastic, în timp ce acelaşi polimer, cu $\bar{M}$ sub 100.000, este un lichid vâscos. Vâscozitatea siliconilor creşte rapid şi constituie un inconvenient în utilizarea clinică. Acest inconvenient se poate preântâmpina, diminuând cantitatea de accelerator.

Modulul de elasticitate al polisiloxanilor variază foarte puţin cu temperatura, spre deosebire de cel al cauciucului natural. În plus, elasticitatea polisiloxanilor este menţinută şi la temperaturi joase, cristalizarea având loc sub –60°C.

Stabilitatea polisiloxanilor la degradări termo-oxidative este mult mai mare decât a polimerilor carbocatenari. Siliconii sunt insolubili în apă şi solvenţi clasici. În afară de inerţie chimică, polisiloxanii manifestă o deosebită inerţie fiziologică, ceea ce conduce la utilizarea

Scanned with OKEN Scanner

acestor polimeri în medicină şi cosmetică. De asemenea, siliconii sunt caracterizaţi de o tensiune superficială mică şi de o capacitate mare de umectare a substanţelor. O altă calitate este rezistenţa la ozon şi atacul prin iradiere UV.

Aplicaţii ca biomateriale

Datorită proprietăţilor fizice, chimice şi mecanice superioare altor polimeri, siliconii sunt utilizaţi cu succes în numeroase aplicaţii din cadrul domeniului medical.

Astfel, polimerii siliconici se utilizează în calitate de: substanţe auxiliare pentru preparate dermatologice, substanţe de acoperire pentru capsule gelatinoase, tablete şi drajeuri, agenţi antispumanţi, vehicule pentru preparate injectabile, agenţi de condiţionare a substanţelor de contrast pentru röntgenoscopie, medicamente în unele forme de gastrită şi ulcer, agenţi de sterilizare a instrumentelor şi aparatelor medicale, agenţi de hidrofobizare a ambalajelor din sticlă pentru medicamente.

Se pot obţine emulsii apoase ale uleiurilor siliconice, în special în cazul uleiurilor cu vâscozitate mare. Astfel de emulsii pot servi drept excipienţi pentru creme. S-a stabilit că uleiurile siliconice pătrund uşor prin piele, nu râncezesc, nu au acţiune toxică şi deshidratantă asupra pielii. Aceste proprietăţi fac ca siliconii să fie deosebit de interesanţi pentru folosirea în dermatologie. Nu s-au înregistrat efecte toxice sau iritante în testele de toxicitate orală şi suportabilitate a pielii, efectuate pe animale de experienţă. Nu s-au semnalat fenomene de hemoliză, alergie sau formare de ţesuturi de granulaţie. Studiile efectuate la acţiunea protectoare a cremelor care conţin siliconi asociaţi cu diferite substanţe,

Scanned with OKEN Scanner

împotriva alcaliilor, acizilor şi solvenţilor organici, au arătat că cremele de tipul apă/ulei, ce conţin 50% ulei siliconic, protejează pielea mai bine decât crema care conţine un amestec de lanolina şi ulei de parafină.

Răşinile siliconice sunt indicate pentru acoperirea capsulelor gelatinoase, a drajeurilor şi tabletelor, în scopul feririi de acţiunea mucezelii şi oxidării.

În general, siliconii sunt substanţe neutre din punct de vedere fiziologic. Injectarea lor intramusculară şi subcutanată nu provoacă senzaţii de arsură sau durere la locul de injectare, iar cea intravenoasă nu conduce la efecte toxice deşi, din cauza vâscozităţii mari a lichidului, există pericol de embolie.

Elastomerii siliconici sunt indicaţi pentru implanturi de lungă durată, datorită inerţiei şi stabilităţii fizice, în contact cu fluide şi ţesuturi biologice şi se utilizează în medicină la confecţionarea protezelor pentru operaţii plastice (oftalmologie, terapia arsurilor), cât şi pentru înlocuirea unor părţi distruse din organe vitale (cel mai cunoscut element este valva artificială pentru inimă). De asemenea, porţiuni importante de artere pot fi înlocuite cu tuburi din cauciuc siliconic. Stimulatorii cardiaci incapsulaţi într-o peliculă de elastomer siliconic permit implantarea facilă în cavitatea toracică.

După perioade variabile de la implantare, protezele pentru valve de inimă confecţionate din cauciuc siliconic reticulat, suferă modificări ale dimensiunii şi texturii, probabil datorită absorbţiei de lipide sanguine. Modificările apar în proporţie de 2-5% şi nu pot fi corelate direct cu durata implantării. S-a stabilit că stratul absorbit este

Scanned with OKEN Scanner

constituit dintr-un produs de oxidare a acizilor graşi polinesaturati. Astfel, colesterolul, absorbit şi dispersat în matricea siliconică, este oxidat de oxigenul molecular, pentru care acesta are o mare permeabilitate. Se constată că modificarea proprietăţilor fizice ale cauciucului siliconic, ce rezultă datorită implantării şi absorbţiei lichidelor, nu afectează substanţial performanţele cauciucului siliconic în aplicaţii subcutanate.

Ca polimeri folosiţi în oftalmologie, siliconii (sub formă de ulei sau elastomeri) au aplicaţii în chirurgia desprinderii de retină precum şi în domeniul implantului corneal.

Astfel, folosirea cauciucului siliconic ca materiale de fixare în desprinderea de retină, permite modificarea dimensiunilor implantului, în timpul intervenţiei chirurgicale sau după aceasta, prin injectare de lichid.

Înlocuirea corpului vitros indicată în cazuri de desprindere de retină, se realizează prin injectarea unui gel polimer astfel încât peretele ochiului să nu fie traumatizat.

Studiile întreprinse au indicat că proteza corpului vitros trebuie să fie bioinertă, cu caracteristici fizico-chimice apropiate de cele ale gelului natural, să permită transportul metaboliţilor şi să ofere un suport pentru retina desprinsă prin fixarea acesteia de coroidă.

Utilizarea uleiului siliconic, ca adjuvant în desprinderea de retină aduce o ameliorare temporară.

Tuburile de drenaj ale umoarei apoase din camera anterioară, în spatiile subconjunctival şi supracoroidal realizează o reducere temporară a presiunii intraoculare, caracteristică în glaucom. Accidentul frecvent, ocluzia tubului datorită

Scanned with OKEN Scanner

proliferării fibroase, poate fi evitat prin utilizarea unui sistem de drenare între camera anterioară şi vena extraoculară. Materialul indicat pentru realizarea acestui sistem este cauciucul siliconic.

Gelurile siliconice, precum şi elastomerii siliconici se utilizează cu succes şi în mamoplastii, ca diferite elemente componente pentru implanturi mamare.

Siliconii mai sunt utilizaţi pentru confecţionarea unor dispozitive medicale, dintre care baloanele Ruben folosite pentru respiraţia artificială, în cazuri de urgenţă. Masca pentru faţă şi pungile de aer sunt confecţionate din *Silopren LSR* care este un material siliconic transparent şi flexibil.

O alta utilizare a cauciucurilor siliconice este în domeniul stomatologic, ca materiale de amprentare. Astfel, siliconii sunt indicaţi: în toate tipurile de amprentări ale câmpurilor protetice pentru protezări fixe, în amprentarea finală a câmpurilor protetice edentate parţial sau total, pentru obţinerea modelelor deosebit de precise (inlay, punţi adezive etc.).

Tehnologii de prelucrare: extrudere, calandrare.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL V

Sisteme compozite

V.1. Sisteme compozite cu matrice metalică

Clasificarea materialelor compozite:

1) După starea de agregare a matricei şi a materialului dispersa;

2) După natura matricei;

3) După configuraţia geometrică a materialului complementar;

4) După modul de distribuţie a materialului complementar;

5) După modul de realizare a suprafeţei de contact;

6) După mărimea materialului complementar.

Matricea materialelor compozite durificate cu fibre se clasifică astfel :

- ❖ matricea polimerică: cu temperatura de lucru < 200 °C;
- ❖ matricea metalică: cu temperatura de lucru < 600 °C;
- ❖ matricea ceramică: cu temperatura de lucru > 2500 °C.

În comparaţie cu metalele monolitice MMC-urile prezintă următoarele **avantaje**:

- ➢ rezistenţă ridicată raportată la densitate;
- ➢ rigiditate ridicată raportată la densitate;
- ➢ bună rezistenţă la oboseală;
- ➢ proprietăţi bune la temperaturi ridicate:
- ➢ rezistenţă ridicată;
- ➢ viteză scăzută de propagare a fisurii;

Scanned with OKEN Scanner

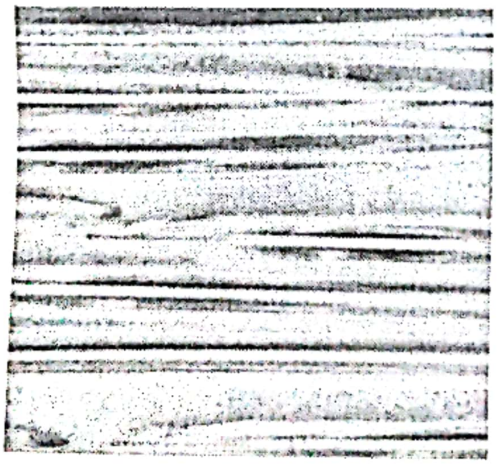
- coeficient redus de dilatare termică;
- bună rezistență la umiditate.

Câteva **dezavantaje** în comparație cu metalele monolitice sau cu compozitele cu matrice polimeră sunt:

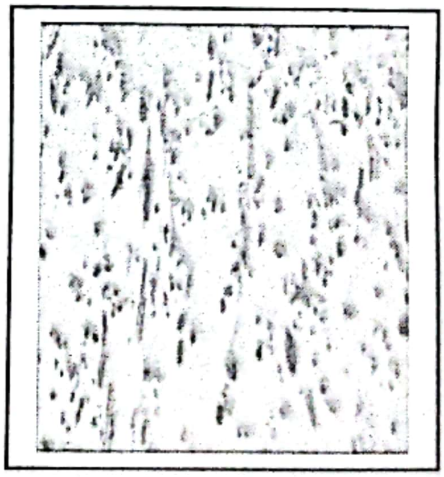
- cost ridicat pentru anumite sisteme de materiale;
- tehnologie de fabricație ralativ imatură;
- metodele de fabricație devin complexe pentru sistemele cu armare prin fibre (exceptând turnarea);
- experiență în exploatare limitată.

Armăturile pentru MMC-uri

Armăturile MMC-urilor pot fi împărțite în 5 mari categorii: fibre continui, fibre discontinui, cristale filament, particule şi sârme. Cu excepția sârmelor, care sunt metalice, armăturile sunt în general de natură ceramică. Fibrele continui includ materiale ca: bor, grafit (carbon), alumină şi Si-C. Anumiți furnizori produc fibre continui din alumină si fibre discontinui din alumina şi Al-Si



Fibre continui



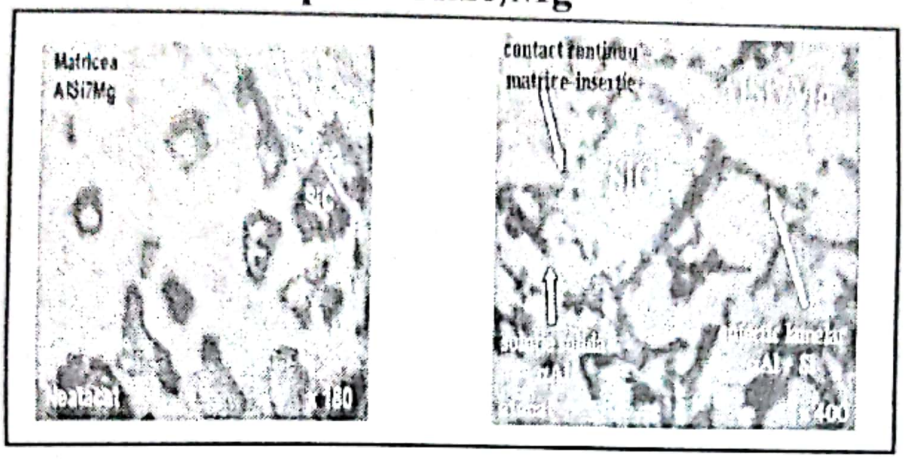
Fibre discontinui

Cele mai utilizate cristale filament sunt cele fabricate din Si-C. Ca armături pentru matricile metalice sunt utilizate un număr mare de fibre

Scanned with OKEN Scanner

metalice, incluzând aici tungstenul, beriliul, titanul şi molibdenul.

Microstructura unei probe din materialul compozit $AlSi_7Mg$

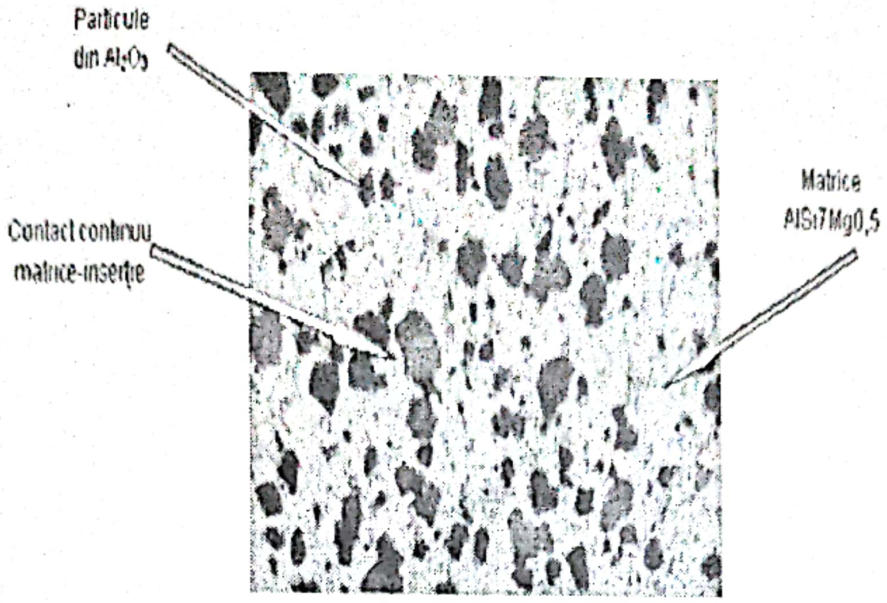


O caracteristică importantă a MMC-urilor, şi care este împărtăşită de toate materialele compozite, este că, printr-o selecţie optimă a materialelor matricii, a armăturilor şi a orientării straturilor este posibil de a „dirija" proprietăţile şi caracteristicile componentei finale, care sunt necesare în aplicaţia respectivă. De exemplu, în anumite limite, există posibilitatea de a specifica rezistenţa şi rigiditatea într-o anumită direcţie, coeficientul de dilatare termică pe altă direcţie.

Astfel, pentru aplicaţiile în care este importantă reducerea greutăţii, iar condiţiile de exploatare nu includ încărcări şi temperaturi foarte mari, compozitele SiCp/Al sunt foarte potrivite prin calităţile de rigiditate, rezistenţă mecanică şi la uzură, având şi avantajul proprietăţilor aproximativ izotrope şi al obţinerii prin tehnologii uzuale.

Combinarea aluminiului cu alumina poate duce deasemenea, la compozite cu proprietăţi mecanice crescute.

Scanned with OKEN Scanner



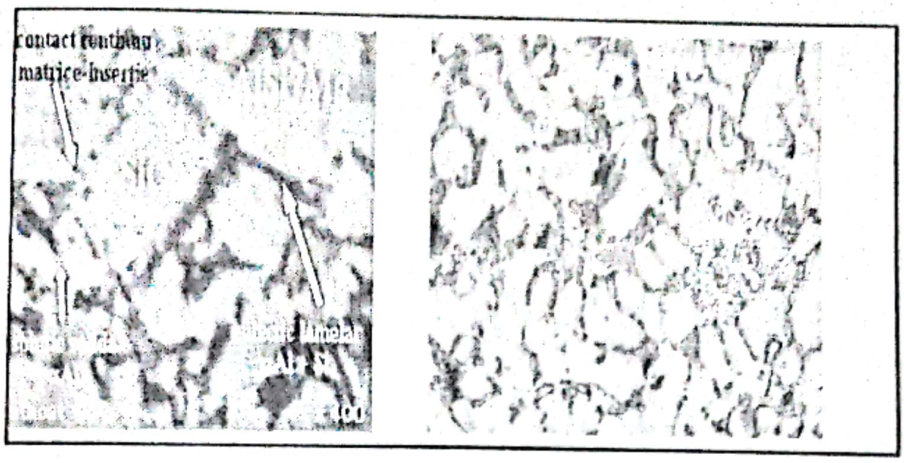
Compozite bazate pe compuşi intermetalici

Un pas important în dezvoltarea compozitelor metalice îl reprezintă folosirea compuşilor intermetalici - combinații din cel puțin două elemente chimice din clasa metalelor care au proprietatea ca energia de interacțiune dintre spectre diferite de atomi să fie mai mare decât între atomii aceleiaşi specii.

Se caracterizează prin structuri cristaline proprii, deosebite de cele ale constituenților şi care sunt ordonate într-o mai mare măsură decât structurile aliajelor obişnuite. Aceasta face foarte dificilă producerea dislocațiilor, ceea ce explică (în parte) menținerea până la temperaturi ridicate a calităților mecanice ale compuşilor intermetalici.

Un exemplu tipic sunt compuşii de Ni şi Al întăriți cu fibre ceramice.

Scanned with OKEN Scanner



Material compozit matrice $AlSi_7Mg$ / inserție particule din SiC

Microstructura aliajului Ti-Ni-Nb

Trebuie semnalat că în categoria compuşilor intermetalici se înscriu şi aliajele cu memoria formei, ale căror aplicații cunosc o extindere tot mai mare. Este important, între altele, că aceşti compuşi nu conțin metale rare, astfel au prețuri relativ mici.

Un aliaj cu memoria formei are particularitatea că poate accepta deformarea plastică cu uşurinşă, dar această deformație poate fi îndepărtată prin încalzirea la o anumită temperatură, făcând să se revină spontan la forma inițială a piesei.

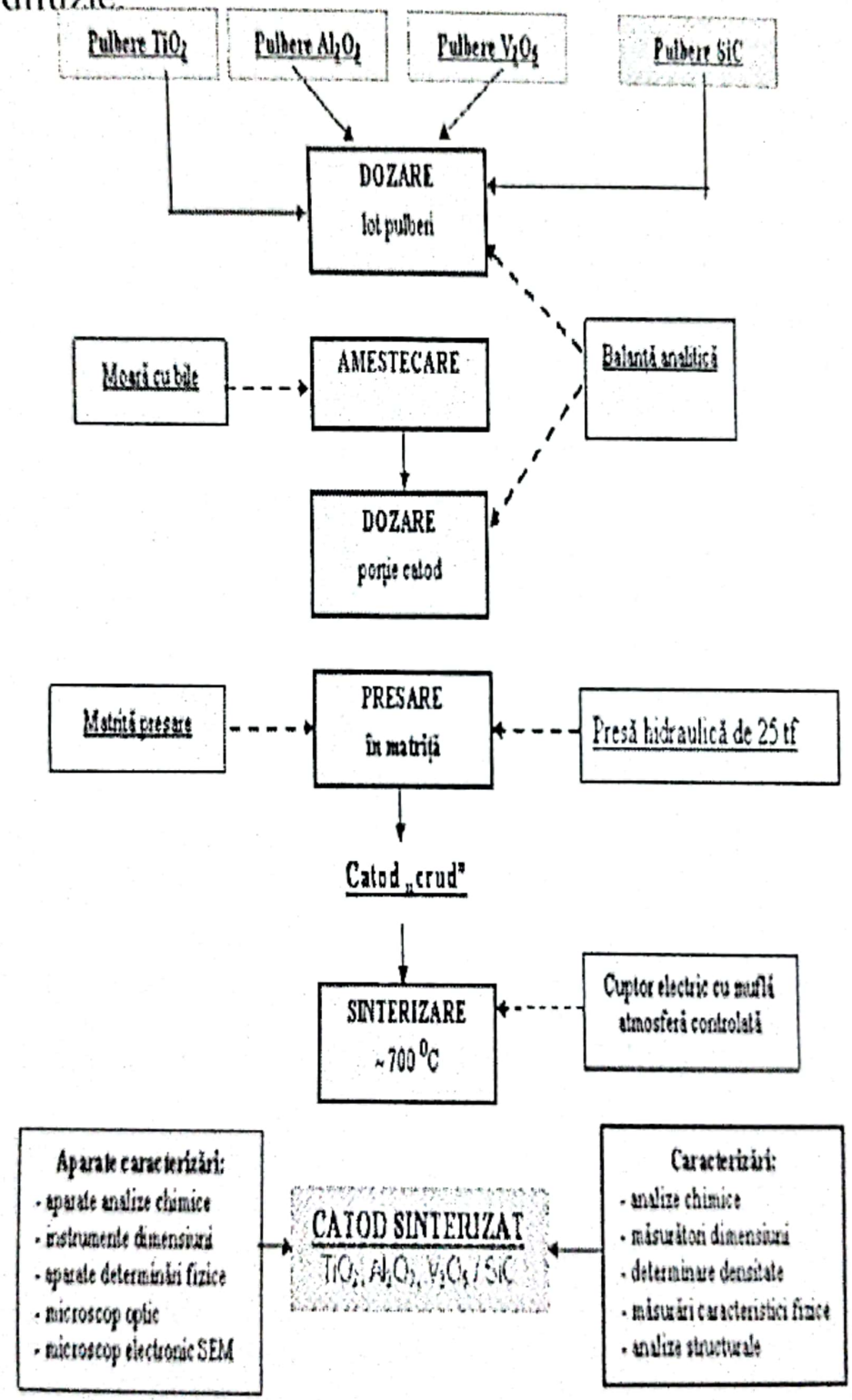
Metode de fabricare

Metodele curente pot fi împărțite în două categorii majore: primare şi secundare.

Metodele primare de fabricare sunt utilizate pentru a fabrica MMC-uri din constituenții acestora. Materialul poate rezulta direct cu forma finală sau poate necesita prelucări suplimentare semnificative numite fabricație secundară, cum ar fi: formarea, roluirea, presarea şi anumite procese mecanice. Aceste procese depind de tipul armăturii şi al matricii.

Scanned with OKEN Scanner

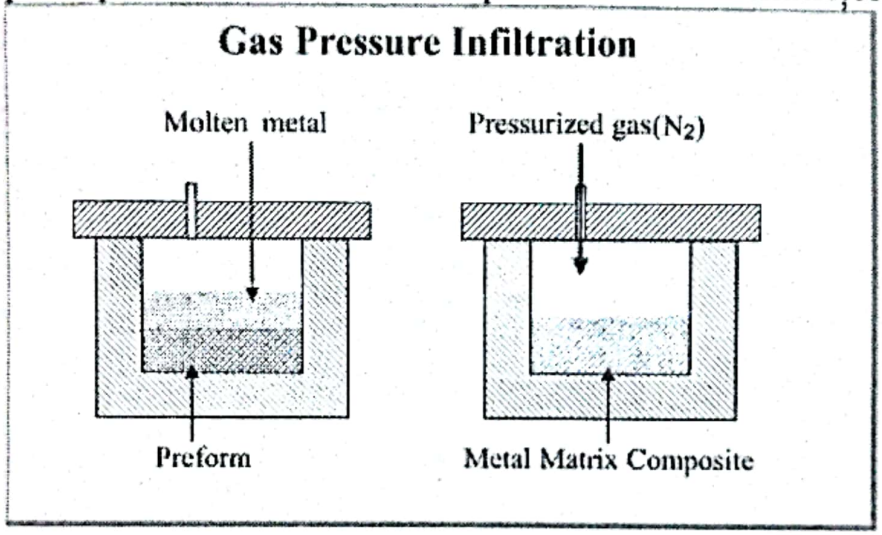
Fibrele monofilament cu diametrul relativ ridicat sunt încorporate în matricile din metal prin presarea la cald a matricii. În aceste condiții, metalul curge în jurul fibrelor apărând legături de difuzie.

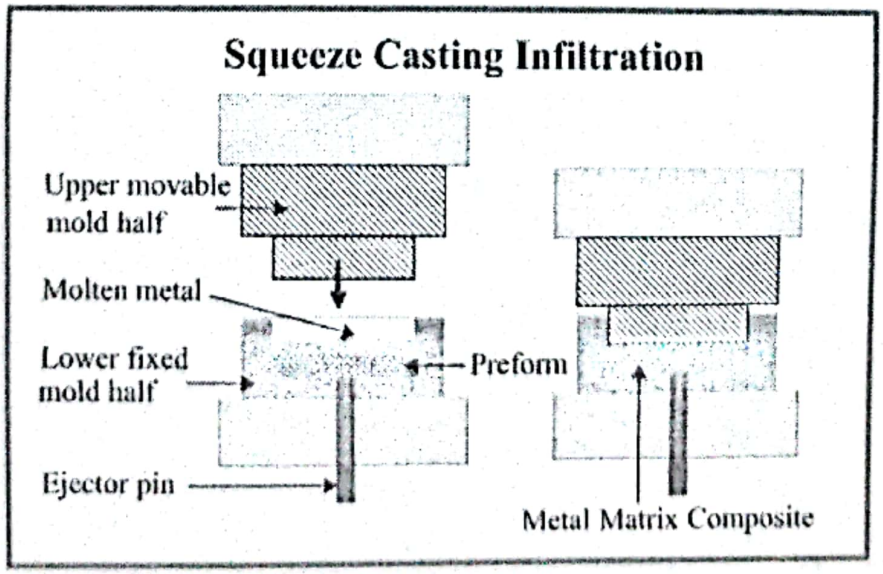


Scanned with OKEN Scanner

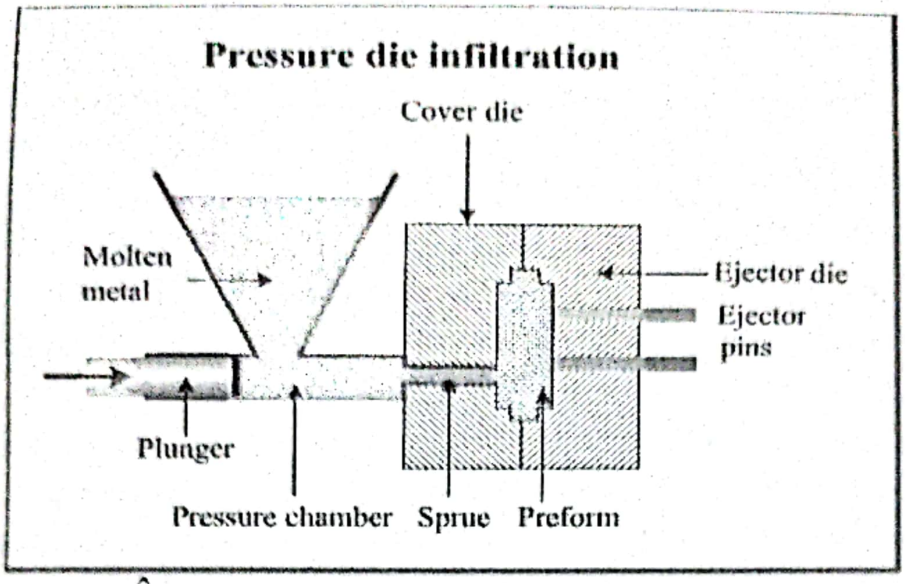
Schema de realizare a unui catod sinterizat din amestec precompozit [TiO_2, Al_2O_3, V_2O_5 şi SiC].

Compozitele pot fi fabricate şi prin infiltrarea metalului lichid în interiorul unei configuraţii de fibre prearanjate. În mod frecvent, pentru menţinerea fibrelor pe poziţie sunt utilizate materiale ceramice sau organice de legătură. Acestea din urmă sunt arse înainte sau după infiltrare. Infiltrarea poate fi făcută sub vacuum, presiune sau ambele. Infiltrarea sub presiune presupune trecerea fibrelor prin materialul matriţei.

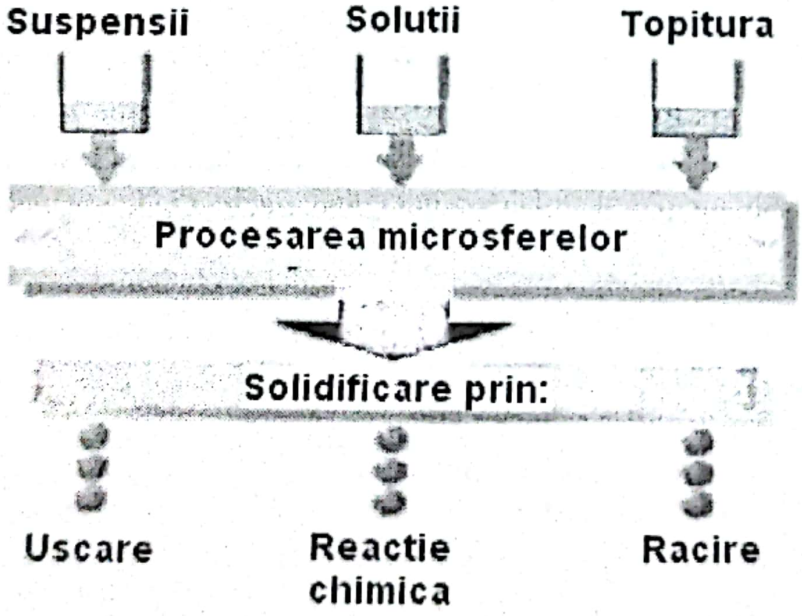




Scanned with OKEN Scanner



În acest moment cele mai comune metode de fabricare a compozitelor grafit/Al şi grafit/Mg sunt prin infiltrare. Firele „toarse" din grafit trec prima dată prin cuptor pentru a fi arse. Următorul pas îl reprezintă trecerea printr-un proces CVD care produce acoperirea cu Ti sau B care uşurează legarea ulterioară la materialul matricii.



Procedeul CVD

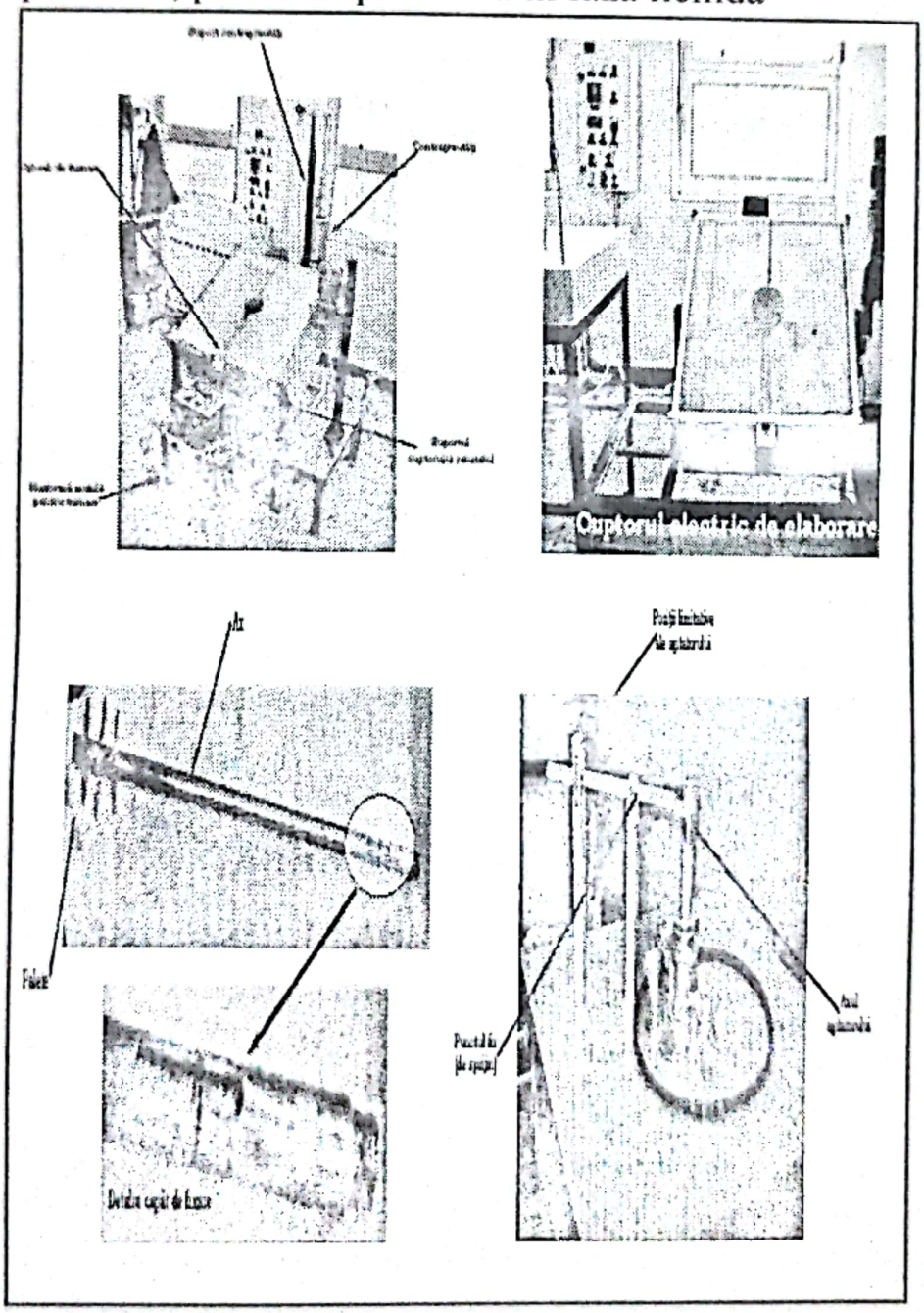
Apoi, acest ansamlu este trecut printr-o „ceaţă" de metal topit producându-se legarea prin infiltrare a fibrelor. În operaţia secundară sunt produse plăci sau alte forme structurale prin

Scanned with OKEN Scanner

plasarea firelor între foi şi presarea ansamblului. Descoperiri recente în tehnologia procesării permit utilizarea procesului de infiltrare fără a fi necesar pasul intermediar de obţinere a firelor (sârmelor).

Utilaje

INSTALAŢIA de obţinere a unui material compozit cu matrice metalică şi inserţie de particule, printr-un procedeu în fază lichidă



Scanned with OKEN Scanner

V.2. Sisteme compozite cu matrice ceramică

Compozitele cu matrice ceramică (CMC) combină armăturile ceramice cu matricea ceramică pentru a crea materiale cu proprietăți noi, superioare. În CMC-uri, prima cerință pentru armăturile ceramice este aceea de a crea tenacitatea necesară matricii ceramice fragile.

În matricea ceramică pot fi incluse fibre în timpul procesului de fabricație pentru a îmbunătăți anumite caracteristici cum ar fi conductivitatea electrică, conductivitatea termică, expansiunea termică şi duritatea. Caracteristicile dorite pentru CMC-uri includ stabilitate la temperatură înaltă, rezistență la şoc termic, duritate ridicată, rezistență la coroziune, greutate specifică redusă, proprietăți nemagnetice şi neconductive şi versatilitate în furnizarea soluțiilor de fabricare. Combinația acestor caracteristici fac din CMC-uri o alternativă atractivă la materialele obținute prin procese industriale tradiționale cum ar fi oțelurile înalt aliate şi metalele refractare. Pentru industria de procesare, beneficiile obținute prin utilizarea ceramicelor compozite includ creşterea eficienței energetice, creşterea productivității şi o complianță constantă. Barierele principale în utilizarea CMC-urilor includ lipsa specificațiilor, concepte ataşate, metodologia de reparații in-service, cost ridicat, etc. Materialele ceramice pot fi categorisite în oxidice şi neoxidice şi, în anumite cazuri, pot conține metal rezidual după procesare. Câteva din cele mai cunoscute matrici oxidice includ: alumina, silica, mulitul, aluminosilicatul de litiu şi aluminosilicatul de calciu. Dintre acestea, alumina şi mulitul sunt sunt cele mai utilizate datorită stabilității chimice şi termice în exploatare şi

Scanned with OKEN Scanner

datorită compatibilității lor cu cele mai multe dintre armături. Deşi matricile oxidice sunt considerate adesea mai stabile în mediul exterior, ceramicele monoxidice – cu proprietăți structurale superioare, duritate corespunzătoare şi, în anumite condiții de mediu, rezistente la coroziune – au fost mai rapid introduse pe piață. Cele mai cunoscute ceramice monoxidice includ: SiC, Si_3N_4, BC şi AlN. Dintre acestea SiC este cel mai utilizat, cu o creştere a interesului în ultima vreme pentru AlN care prezintă o conductivitate termică ridicată şi Si_3N_4, care prezintă rezistență ridicată.

Introducerea ceramicii în stomatologie se datorează în primul rând calităților estetice deosebite precum şi faptului că este un material inert foarte bine tolerat de țesuturi.

Marile **avantaje** ale acestui material sunt: cromatica ideală (apropiată de cea a dinților naturali, stabilitate coloristică, transluciditate), biocompatibilitatea, conductivitatea termică redusă, inerția chimică, rezistența mecanică la rupere şi încovoiere, densitatea de suprafață şi luciul.

Dezavantajele ceramicii sunt: rezistența scăzută la tracțiune, prețul de cost ridicat, faptul că prelucrarea şi ajustarea după finalizarea suprafețelor este imposibilă iar prezența unor fisuri interne şi externe duc la fractură.

Indicații

La ora actuală, în domeniul protezelor unidentare, masele ceramice pot fi utilizate în următoarele cazuri:

1. incrustații
2. coroane jacket
3. coroane mixte
4. dispozitive corono-radiculare

Scanned with OKEN Scanner

5. fațete de ceramică prefabricate

Clasificare

În funcție de tehnologia confecționării unor piese protetice avem:

1. arderea pe folie de platină
2. tehnica metalo-ceramică
3. fabricarea industrială de fațete sau dinți artificiali
4. sisteme speciale integral ceramice

Compoziția chimică

Din punct de vedere chimic, ceramica dentară este un silicat complex. Materiile prime care intră în compoziția sa, sunt: feldspatul, cuarțul și caolinul. Pe lângă acestea mai sunt prezenți: oxizi metalici, fondanți, pigmenți, lianți, compuși alcalino-pământoși.

Feldspatul este un produs de origine minerală, care după ardere devine sticlos și își păstrează forma.

Cuarțul determină transluciditatea materialului și rămâne nemodificat la temperatura normală de ardere a porțelanului, ceea ce contribuie la stabilitatea masei în timpul încălzirii.

Caolinul este un material argilos care dă porțelanului opacitatea și împreună cu apa formează o suspensie care se poate modela. La sistemele ceramice moderne conținutul de caolin este exterem de redus putând chiar să lipsească.

Alumina (trioxidul de aluminiu) este o substanță dură și rezistentă. Ceramica ce conține mai mult de 75% alumină face parte din categoria ceramicilor aluminoase.

Fondanții sunt compuși alcalini și alcalino-pământoși cu rol în scăderea temperaturii de ardere.

Scanned with OKEN Scanner

Pigmenţii coloranţi anorganici reprezentaţi de oxizi metalici.

Lianţii organici sunt: amidonul, glucoza sau zaharoza, dextrina, care au rol în mărirea capacităţii de omogenizare a masei ceramice.

Masele ceramice au o compoziţie uşor diferită de la o varietate la alta în funcţie de tehnologia de lucru.

În general apar sub formă de pulberi care se amestecă cu lichidul dar unele mase ceramice moderne pot să se prezinte sub formă de lingouri.

Proprietăţi

Duritatea este mai mare decât cea a smalţului şi decât a aliajelor cobalt-crom sau nichel-crom.

Conductivitatea termică este scăzută.

Contracţia termică se datorează eliminării apei şi poate să ajungă pâna la 30-40%.

Transluciditatea maselor ceramice arse în vid este apropiată de cea a smalţului, nuanţele prezintă o stabilitate absolută.

Fragilitatea se datorează faptului că rezistenţa la compresie este superioară rezistenţei la tracţiune.

Masele ceramice sunt materiale inerte nefiind atacate de acizii obişnuiţi şi nici de alţi agenţi chimici cu excepţia acidului fluorhidric.

Masele ceramice nu sunt atacate de salivă, sunt foarte bine tolerate de parodonţiul de înveliş precum şi de ţesuturile dentare. Ceramica dentară nu reţine placa bacteriană graţie excelentei configuraţii de suprafaţă. Este un izolator termic pentru dentină şi pulpă, împiedicând transmiterea variaţiilor termice din cavitatea bucală.

Scanned with OKEN Scanner

Duritatea mare a maselor ceramice asociată cu fragilitatea, cer o mare precizie în stabilirea raporturilor ocluzale; în caz contrar duc la instalarea dezechilibrului ocluzal, a bruxismului, durerilor şi cracmentelor ATM, disfuncţiilor musculare sau la fracturarea materialului. Din punctul de vedere al uzurii antagoniştilor naturali, aceasta este mai crescută decât în cazul altor materiale stomatologice.

Aspecte tehnologice

Confecţionarea coroanelor jacket clasice

Etapele clinico-tehnice sunt următoarele:

1. examenul pacientului

-diagnosticul

-stabilirea indicaţiei de tratament

-alegerea culorii

2. prepararea dentară

3. amprenta

-stabilirea relaţiilor intermaxilare

-realizarea unei restaurări provizorii

-realizarea modelului de lucru

-montarea în simulatoare ApDM

-adaptarea foliei de platină

-modelarea şi arderea succesivă a straturilor de porţelan

4. proba în cavitatea bucală

-glazurarea restaurării

5. cimentarea în cavitatea bucală

Prepararea dentară trebuie făcută astfel încât să lase loc unui strat de porţelan uniform cu grosimea de1mm. Excepţie fac marginea incizală sau faţa ocluzală unde avem nevoie de o grosime de 1,5 mm din motive estetice şi de rezistenţă. Înlăturarea stratului uniform impune realizarea preparării cervicale sub forma unui prag circular cu lăţimea de 1mm, la nivelul gingiei sau subgingival.

Scanned with OKEN Scanner

Amprenta se va realiza cu materiale cu precizie mare, în trei timpi.

Montarea în simulatoare ApDm este obligatorie.

Modelul cu bonturi mobilizabile trebuie turnat din gipsuri dure sau extradure sau obținut prin galvanoplastie.

Adaptarea foliei de platină trebuie să fie cât mai precisă. Folia de platină cu grosimea de 0,0025 mm se decupează cu foarfeca şi se aplică pe bont cu o spatulă din lemn de portocal. Se presează pe bont excesul şi se acordă o atenție deosebită unghiului intern al pragului. Adaptarea finală se face cu instrumente de brunisare. Matricea se arde în vacuum, 2-3 minute, la o temperatură ceva mai mare decât cea de ardere a porțelanului (~1200°C), astfel se elimină grăsimile şi gazele de la suprafața foliei.

Modelarea şi arderea succesivă a straturilor de porțelan cuprinde mai multe etape:

- masa de pulbere pentru miezul aluminos este amestecată cu lichidul
- pasta obținută se depune cu ajutorul pensulei pe suprafața matricei din folie de platină care a fost umezită
- se condensează pasta prin trecerea peste o suprafață zimțată şi tamponarea cu hârtie absorbantă
- se usucă la gura cuptorului şi se arde în vid la 900°C, timp de 5 minute
- miezul aluminos conferă rezistență coroanelor jacket datorită conținutului mare de oxid de aluminiu, deoarece acesta este relativ opac, se aplică în strat subțire pe suprafața vestibulară (0,3 mm), în timp ce, pe suprafața

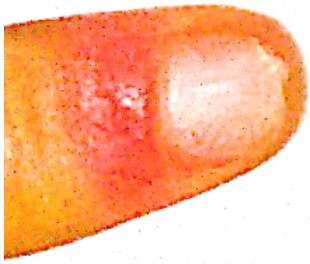
Scanned with OKEN Scanner

orală, grosimea stratului va fi maximă (se lasă doar 0,3mm pentru dentină şi smalţ)

- se prepară şi se depune pe miezul aluminos masa de dentină astfel încât să fie supradimensionată cu 25-30%
- se condensează pasta, se crează spaţiul pentru smalţ
- se aplică porţelanul pentru smalţ, se condensează uşor şi se absoarbe excesul de apă
- se usucă la gura cuptorului şi se arde 4 minute la 900°C în vid
- se lasă să se răcească lent
- se modelează coroana cu freze şi pietre
- se îndepărtează folia de platină

În cadrul **probei în cavitatea bucală** se verifică: adaptarea internă, adaptarea marginală, se ajustează punctele de contact proximale şi adaptarea ocluzală. Se fac retuşurile de formă, se notează deficienţele de culoare.

În laborator se depun **masele de corectură**, se ard 3-4 minute la 950°C în vid.



De obicei coroanele jacket sunt realizate din mase ceramice autoglazurante şi nu necesită o fază separată de **ardere a glazurii**; totuşi există şi variante la care se depune masa de glazură, se usucă apoi se arde 2 minute la 700°C, la presiune atmosferică normală.

Cimentarea în cavitatea bucală se face de obicei cu cimenturi adezive a căror nuanţă este aleasă astfel încît să nu modifice culoarea restaurării.

Scanned with OKEN Scanner

V.3. Biomateriale compozite. compozite particulate, compozite fibroase, compozite poroase

Generalităţi

Compozitele cu matrice ceramică conţin fibre dispuse orientate în matrice, whiskers ceramic, orientate întâmplător sau diferite alte particule dispersate în matrice cu microstructură controlată.

Beneficiul potenţial al compozitelor ceramice constă în creşterea rezistenţei la rupere, duritate şi rezistenţei la şoc termic.

Whiskersurile ceramice sunt monocristale tipice cu rezistenţă înaltă şi cu lungimea mai mare de cel puţin 10 ori faţă de diametrul lor. Carbura de siliciu este materialul cel mai cunoscut, folosit ca whiskers. Compozitele cu fibre whiskers se obţin prin presare uniaxială, la cald.

Tehnologia de presare la cald are calitatea de a permite fabricarea unor compozite de formă complexă. Procesul de fabricaţie, în sine, se face la un preţ moderat, în schimb, echipamentul tehnologic este foarte scump.

Ceramicele compozite, ranforsate cu whiskers se caracterizează prin rezistenţă mecanică şi duritate cu valori de excepţie. În fig. 1 se prezintă suprafaţa de rupere a unui compozit, obţinut prin presare la cald pe bază de nitrură de siliciu armat cu 30% (în volum) whiskers din carbură de siliciu.

Scanned with OKEN Scanner

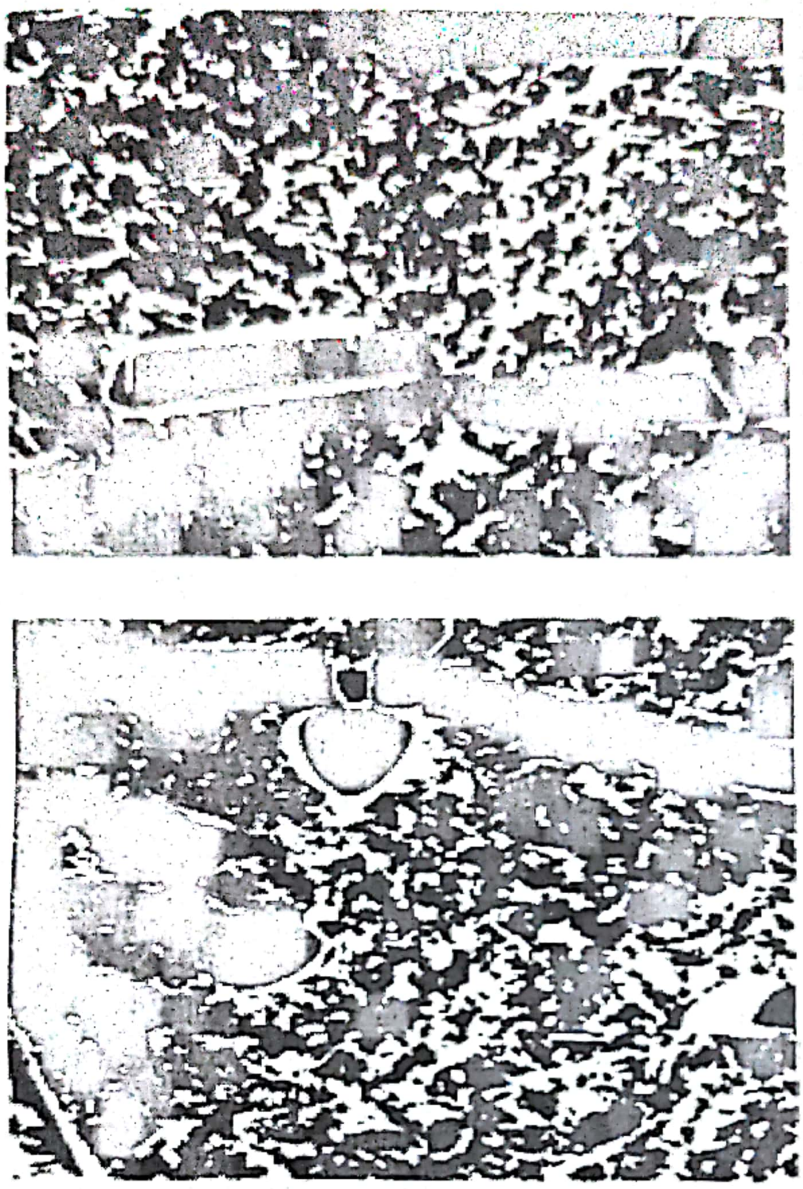


Fig. 1:

Fibrele continue. Printre primele tipuri de fibre care s-au folosit la ranforsarea matricelor ceramice sau din sticlã au fost cele din carbon, carburã de siliciu, borosilicat de aluminiu, mulit dar şi fibre metalice s-au folosit în acest scop.

Ceramicele compozite ranforsate cu fibre sunt mai rezistente, mai dure decât ceramicele similare nearmate Fig. 2.

Scanned with OKEN Scanner

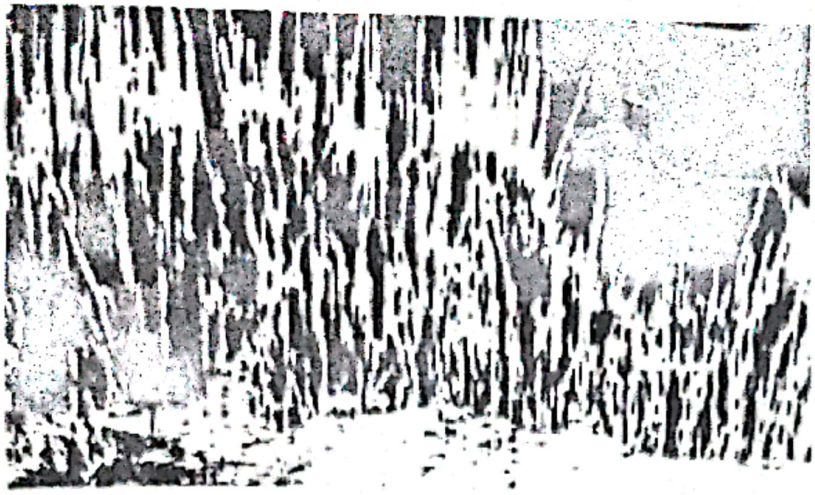


Fig.2 : Suprafaţa de rupere a unui compozit ceramic armat cu fibre din SiC.

Fabricarea compozitelor ceramice, compozite armate cu fibre continue este foarte scumpã. Se dau ca exemplu urmãtoarele variante tehnologice:

- Fibrele sunt acoperite cu sticlã sau pulbere ceramicã şi sunt aşezate în direcţia de orientare doritã şi apoi sunt presate la cald.
- Fibrele sau ţesãturile din fibre sunt aşezate în poziţia doritã şi apoi se foloseşte tehnica de depunere chimicã în stare de vapori a celuilalt material pentru a lega între ele fibrele şi a astupa porii.
- Fibrele sunt ţesute într-o preformã tridimensionalã şi apoi sunt infiltrate prin tehnica depunerii chimice în stare de vapori.
- Scheletul (preforma) din fibre este infiltratã cu un precursor ceramic care conţine o substanţã organicã apoi este tratat termic pentru a se forma un strat ceramic depus pe fibre. Acest proces se repetã de mai multe ori pânã ce porii sunt minimalizaţi.

Particulele. Particulele folosite pentru ranforsarea matricelor biomaterialelor sunt de formã rotundã sau angularã. De exemplu, pentru

Scanned with OKEN Scanner

realizarea unui compozit bioceramic similar osului natural (constituit din 45 % vol. hidroxiapatitã şi 55% vol. colagen) s-a folosit, pentru prima datã, particule de hidroxiapatitã sinteticã (HA) ca ranforsant pentru o matrice din polietilenã (PE).

1. Biocompozite particulate

O serie de biomateriale compozite, constituite din particule de hidroxiapatitã (HA) şi polietilenã densã (PE) cu valori ale raportului volumetric dintre faze cuprinse între 0,1 şi 0,6 demonstreazã valori ale modulului Young de 1 pânã la 8 GPa.

S-a dovedit, în acest context, cã limita optimã maximã a conţinutului de hidroxiapatitã (exprimatã în valori ale raportului volumetric HA/PE) este de 0,4 când biocompozitul respectiv se caracterizează printr-o rezistenţă la rupere comparabilã cu cea a osului cortical. Compozitele la care acest raport are valori mai mici de 0,2 devin inerte dupã cum s-a demonstrat prin teste in vivo, întrucât acest compozit este acoperit de o capsulã fibroasã neaderentã şi totodatã nu se formează o legãturã între implant şi ţesutul gazdã.

În consecinţã s-a dovedit cã raportul optim de participaţie între particulele de hidroxiapatitã şi polietilenã are valori cuprinse întrte 0,2 şi 0,4. Dimensiunea particulelor ranforsate şi morfologia biocompozitului sunt de mare importanţã în acest context. O morfologie spiralatã, de exemplu, conferã biocompozitului o puternicã legãturã matrice – material ranforsant.

Un asemenea tip de compozit bioceramic s-a folosit la reconstrucţia bolţii orbitale Fig. 3.

Un alt material ceramic folosit sub formã de particule ca ranforsant la prepararea

Scanned with OKEN Scanner

compozitelor bioactive în corelație cu matricea organică pe bază de polietilenă (BG/PE) sau polisulfonați (BG/PS), este Bioglassul.

În Tabelul 1 se prezintă, funcție de paticipația volumică a particulelor de Bioglass, valorile principalelor proprietăți ale acestor compozite bioactive.

Compozitele Bioglass/Polisulfonat (BG/PS) demonstrează o considerabilă îmbunătățire a modulului de elasticitate (Fig. 4) comparativ cu biocompozitul menționat anterior hidroxiapatită/polietilenă (HAPEX), inclusiv față de biocompozitul Bioglass/Polietilenă (BG/PE), dar mai mic față de cel corespunzător osului cortical în condițiile existenței unei rezistențe mecanice de valoare echivalentă.

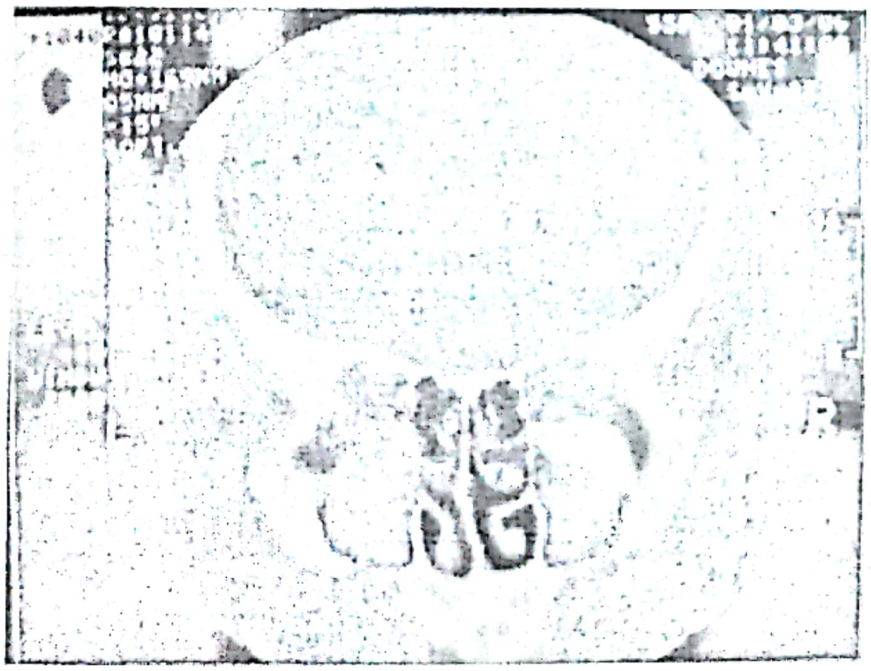


Fig. 3

Tabelul 1

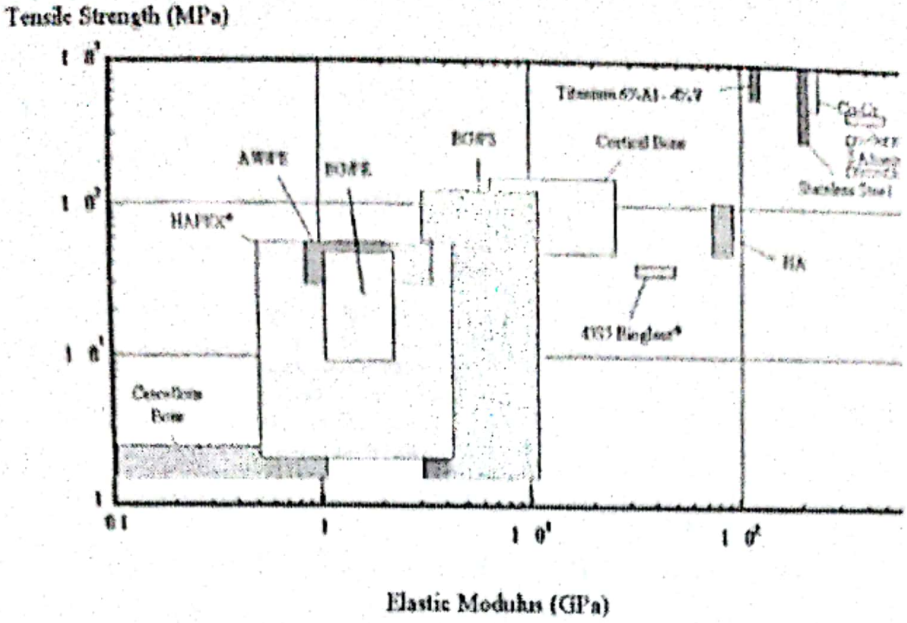


Fig. 4:

În Fig. 5 se aratã valoarea modulului Young pentru osul natural funcție de conținutul sãu în apatitã în paralel cu valoarea corespunzãtoare a respectivei proprietãți în cazul unor compozite bioceramice. Se constatã cã sunt valori comparative între modulele Young pentru osul natural şi compozitele bioceramice, detaşându-se în acest context bioceramica BG/PS (Bioglass/Polisulfonat).

Datele redate în Fig. 6 ilustreazã faptul cã prin intervenții repetate în scopul îmbunãtãțirii legãturii interfaciale matrice – ranforsant bioceramicile prezentate vor avea proprietãți mecanice mai bune, corespunzãtoare utilizãrii lor ca implant de os analog. Însã aceastã practicã trebuie privitã cu oarecare circumspecție, atât în cazul hidroxiapatitei cât şi a Bioglassului, întrucât creşterea legãturii chimice interfaciale a particulelor ranforsante de matrice, are ca efect reducerea proprietãților bioactive.

Scanned with OKEN Scanner

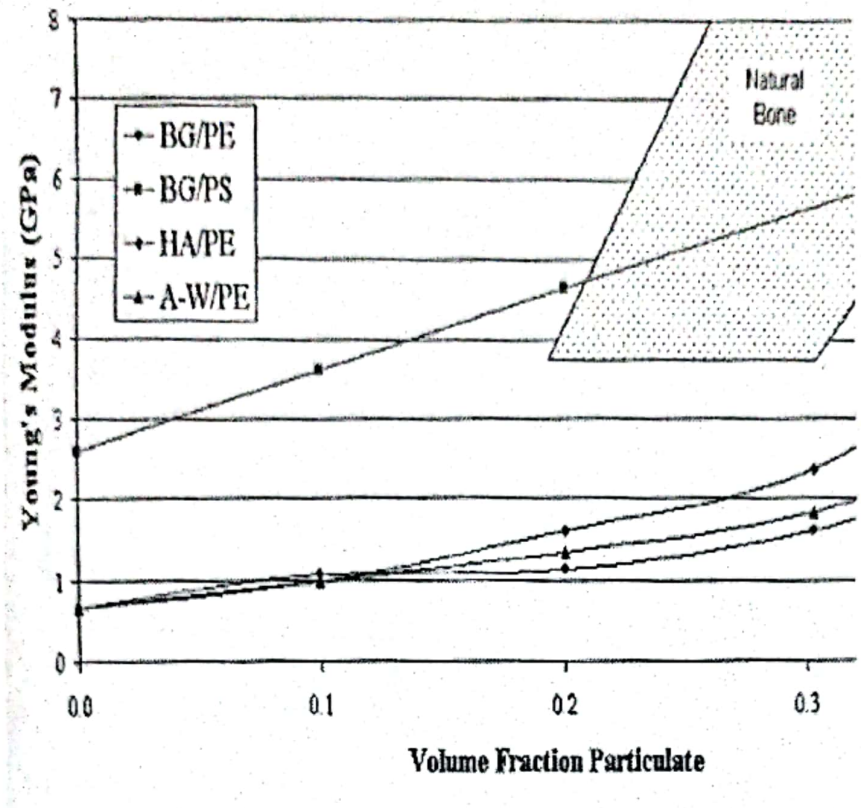


Fig. 5

Principala variabilă a unor asemenea biocompozite este fracţia volumică dintre ranforsant (bioceramică) şi matrice (polimer). Astfel, la adăugarea suplimentară, peste proporţia optimă, a ranforsantului, s-ar crede că rezistenţa mecanică va creşte. Nu este aşa, ci, dimpotrivă, testele mecanice au arătat că rezistenţa scade într-un asemenea context. Explicaţia constă în faptul că particulele angulare de ranforsant sunt iniţiatoare de microfisuri în matrice. În consecinţă, utilizarea ranforsantului sub formă de particule rotunde de dimensiuni mici constituie o soluţie în reducerea procesului de iniţiere a fisurilor.

Scanned with OKEN Scanner

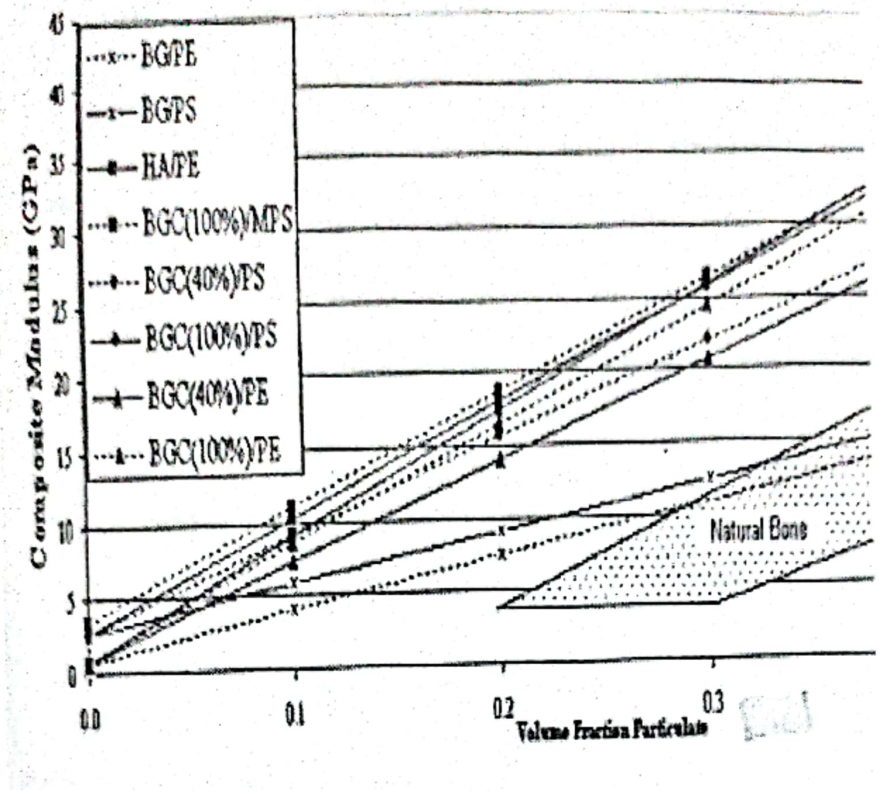


Fig. 6.

2. Bioceramici armate cu fibre metalice

În intenția de a creşte rezistența materialelor ceramice bioactive se folosesc ca ranforsanți fibre metalice, cum sunt, de exemplu, fibrele de titan şi oțel inoxidabil. Însă, diferența mare între coeficienții de dilatație termică ai matricei ceramice şi fibrei metalice de ranforsare, poate determina apariția unor tensiuni interne în biocompozit cu efect asupra bunului comportament în serviciu al acestuia din urmă.

În cazul când se urmăreşte realizarea de biocompozite de tip Bioglass / fibre de oțel inoxidabil sau biocompozite tip Bioglass / fibre de titan , trebuie avut în vedere faptul că valoarea coeficientului de dilatare termică a Bioglasului este de 18 x 10^{-6}/ ^{0}C iar oțelul inoxidabil şi titanul, au coeficienții de dilatare termică cu valori diferite şi anume de 20 x 10^{-6} / ^{0}C şi, respectiv, 8 x 10^{-6}/^{0}C.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a evita apariţia de tensiuni interne în biocompozitele menţionate mai sus se practicã diferite tehnologii de fabricaţie pentru a minimaliza acest efect nedorit. De exemplu, în cazul compozitelor tip Bioglass/fibre din oţel inoxidabil se procedeazã la un tratament termic la 400^0C timp de 4 ore, operaţie urmatã de o rãcire, odatã cu cuptorul, când se realizeazã un biocompozit foarte rezistent.

În cazul biocompozitelor Bioglass/ fibre de titan, dacã s-ar folosi o tehnicã obişnuitã de obţinere, produsul final ar fisura imediat, datoritã diferenţei mari dintre valorile coeficienţilor respectivi de dilatare termicã. Pentru a evita acest aspect nedorit, se recurge la utilizarea tehnicii de presare izostaticã. Anume, se alege o bioceramicã cu coeficientul de dilatare de 9 x $10^{-6}/^0$C care se macinã la fineţe avansatã. Pulberea astfel obţinutã, se adaugã la o reţea din fibre de titan. Cele douã materiale sunt aşezate într-o matriţã corespunzãtoare şi se presează izostatic la 700 – 800^0C şi la o presiune de 1000 bari.

Este de preferat utilizarea fibrelor de titan în locul celor din oţel inoxidabil, cunoscutã fiind biocompatibilitatea superioarã a titanului faţã de cea a oţelului inoxidabil.

Oţelul inoxidabil are totodatã tendinţa de a coroda şi, în consecinţã, de a forma ioni toxici care se infiltrează în ţesutul gazdã.

Bioceramicile compozite armate cu fibre metalice au însã modulul de elasticitate mult mai mare decât cel al osului şi în consecinţã utilizarea lor va conduce la apariţia unor tensiuni interfaciale.

Scanned with OKEN Scanner

3. Biocompozite ceramicã / ceramicã

Proprietãţile mecanice ale unor biosticle pot fi îmbunãtãţite prin autoranforsarea fazei amorfe (matricei) cu o fazã ceramicã mai durã cristalinã.

De exemplu, în cazul biosticlelor de tip Bioglass, faza cristalinã ranforsantã este de compoziţia $Na_2Ca_2Si_3O_9$ care, prezentã în proporţie de pânã la 40% în matrice sticloasã, reduce bioactivitatea acesteia.

Apariţia fazei ranforsante cristaline este posibilã prin tratarea termicã a biosticlei iniţiale la 550^0C timp de 150 ore, când are loc procesul de nucleaţie a cristalelor. Sticla respectivã este apoi încãlzitã la 680^0C timp de 66 – 113 minute în scopul dezvoltãrii cristalelor la mãrimea necesarã. În Fig. 7 se prezintã evoluţia proprietãţilor mecanice (rezistenţa şi modulul de elasticitate) ale sticlei Bioglass® în funcţie de conţinutul fazei cristaline ranforsante.

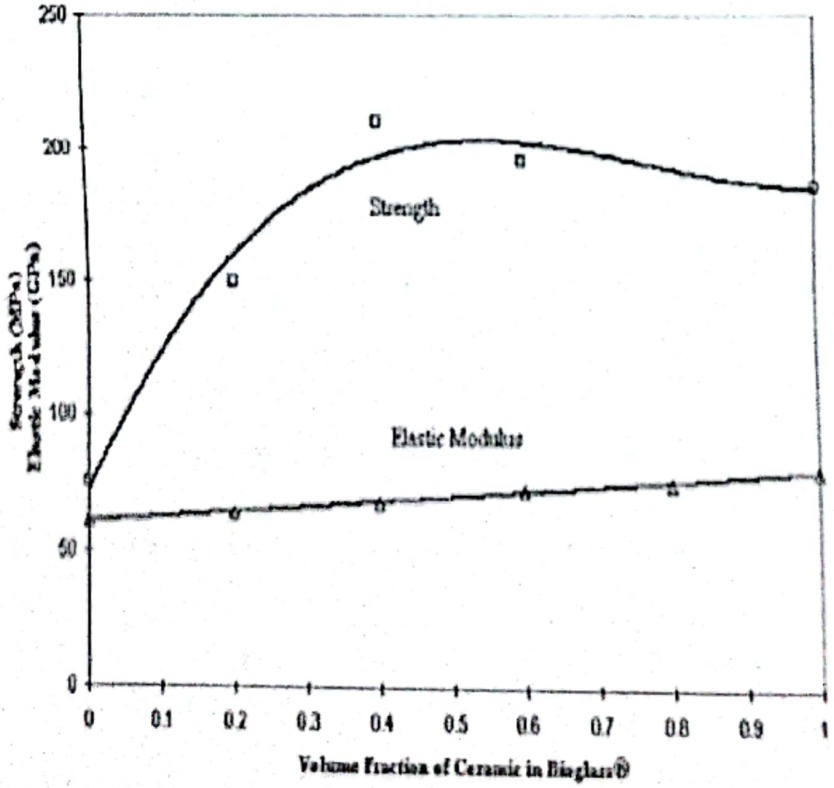


Fig. 7

Scanned with OKEN Scanner

4. Compozite poroase

Controlul porozităţii este un factor important atât prin proprietăţile mecanice pe care le incumbă biomaterialelor cât şi prin prisma intensificării procesului de unire (legare) a biomaterialului la ţesutul osos.

Nivelul porozităţii într-un biomaterial ceramic poate fi indus şi controlat prin utilizarea unui precursor de reacţie sub formă de pulbere, care în procesul de obţinere a biomaterialelor, prin tratament termic, pun în libertate un mare volum de gaze. Uneori astfel de materiale joacă rolul şi de starteri de proces. Carbonatul de calciu ($CaCO_3$) poate fi folosit ca precursor în procesul de obţinere a biomaterialelor ceramice.

În cazul obţinerii hidroxiapatitei cu porozitate controlată, pornindu-se de la fosfatul bazic de calciu ($CaHPO_4$), carbonatul de calciu joacă atât rolul de precursor şi starter de proces prin punerea în libertate a unui volum important de gaze (CO_2) la încălzire cât şi rolul de corector al compoziţiei, aportor de Ca, pe care-l aduce în sistemul de reacţie şi, în consecinţă, prin creşterea raportului Ca:P în produsul final de reacţie : 800^0C

$$6CaHPO_4 + 4CaCO_3 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_2O\uparrow + 4CO_2\uparrow$$

Se observă că la formarea unei molecule de hidroxiapatită se pun în libertate 2 molecule de apă în stare de vapori şi 4 molecule de CO_2. Aceste gaze generează o hidroxiapatită cu o structură de înaltă porozitate (care poate ajunge până la 60% din volumul total al produsului rezultat.

Eliberarea CO_2 prin descompunerea $CaCO_3$ determină formarea unei microstructuri poroase care rămâne în produsul final chiar după încălzirea

Scanned with OKEN Scanner

acestuia la 1200^{0}C (temperatura de sinterizare a hidroxiapatitei) după cum se poate constata din analiza micrografiilor prezentate în Fig. 8, în comparație cu structura unei hidroxiapatite dense, obținută fără folosirea ca precursor a $CaCO_3$.

Fig. 8: Imagini SEM pe suprafața de rupere a hidroxiapatitei:

- d. structură de hidroxiapatită densă, obținută fără precursor de $CaCO_3$
- e şi f structuri de hidroxiapatită poroasă, obținută cu precursor de $CaCO_3$

2. Considerații generale asupra biomaterialelor

Biomaterialele sunt materiale care îşi exercită proprietățile sau sunt utilizate pentru înlocuire sau ranforsare a unei părți din corpul uman sau pentru a funcționa în contact direct cu un țesut viu. O altă definiție a acestuia, în alți termani mai cuprinzători este o substanță, biologic inertă destinată implantării sau încorporării in sistemele vii.

Scanned with OKEN Scanner

Pe de alta parte un material biologic, este un material produs de un sistem biologic cum ar fi matricea osoasă sau smalţul dinţilor. Materialele artificiale ce vin în contact cu pielea precum aparatele auditive sau membrele artificiale portabile nu reprezintă biomateriale deoarece pielea poate acţiona ca o barieră faţă de mediul extern. Utilizarea biomaterialelor, indicată în Tabelul 1.

TABELUL 1 Aplicaţiile biomaterialelor

Domenii de utilizare	Exemple
-înlocuirea unei părţi bolnave sau traumatizate -asistenţă în vindecare -implementare funcţionala -corectarea anomalitatiilor funcţionale -corectarea problemelor de cosmatică -ajutor în diagnostic -ajutor în tratament	-articulaţie artificială a şoldului, instalaţie de dializă renală -suturi , plăci osoase , şuruburi -pacemaker cardiac, lentile de contact -tija spinală Harrington -mamoplastie -sonde, catetere -tub de dren, catetere

Rolul biomaterialelor este influenţat considerabil de progresul multor ramuri medicale. De exemplu, datorită antibioticelor, bolile infecţioase sunt mai puţin numeroase faţă de perioada anterioară acestora, bolile degenerative. În plus progresul tehnicilor chirurgicale a permis utilizarea materialelor în direcţii anterioare imposibile.

Scanned with OKEN Scanner

2.1 Clasificare

Aplicarea diferitelor materiale în cadrul corpului uman poate fi privită din mai multe perspective conceptual diferite.

În primul rând un biomaterial poate fi urmărit din punct de vedere al domeniului de utilizare arătat în Tabelul 1

În al doilea rând, corpul uman poate fi privit ca o structură cu nivele multiple :nivelul tisular, nivelul organic, nivelul de sistem.

Sistem	Exemple
Osos	-plăci osoase, înlocuitoare de articulații
Muscular	-suturi
Digestiv	-suturi
Circulator	-valve artificiale ale inimi, vase de sânge
Tegumantar	-suturi piele artificială, cosmetica arsurilor
Urinar	-catetere, instalație de dializă renală
Nervos	-tub de dren hidrocefal, pacemaker cardiac
Endocrin	-grup de celule pancreatice microincapsulate
Reproductiv	-mamoplastie, alte înlocuiri cosmetice

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 2 Biomateriale in sistemele corpului uman.

În al treilea rând se are în vedere clasificarea materialelor în metale, ceramice, polimeri şi compozite Tabelul 3

TABELUL 3 Tipuri de materiale utilizate în corpul uman.

Materiale	Avantaje	Dezavantaje	Exemple
Polimeri Nylon Silicon Teflon Dacron	-elastic -uşor de fabricat	-nerezistent -se deformează -se poate degrada	Suturi, vase de sânge,ureche, nas, alte ţesuturi moi
Metale Titan Oţel-inox Aliaj Co-Cr Aur	-dur rigid -ductile	-se poate coroda -dens	Înlocuiri de articulaţii, şuruburi, plăci osoase, implantul rădăcinii dentare
Ceramice Oxid de aluminiu Carbon Hidroxiapatita	-biocompatibil, inert -rezistenţă la compresiune	-fragil -dificil de obţinut -neelastic	Stomatologie, implant de şold
Compozite Carbon pirolitic-fibre de carbon	-dur uşor de modelat	-dificil de obţinut	Implant de articulaţie valve ale inimii

Rolul unor astfel de materiale ca biomaterilele este guvernat de interacţiunea dintre material şi corp, mai exact efectul corpului uman ca mediu înconjurator asupra materialului şi invers, efectul materialului asupra corpului

Utilizarea biomaterialelor nu a fost practic posibilă până la implementarea tehnici chirurgicale aseptice realizată de Lister în 1860. Procedurile chirurgicale anterioare chiar dacă utilizau sau nu biomateriale, erau în general sortite eşecului ca urmare a apariţiei de infecţii. Prezenţa infecţiilor este amplificată de prezenţa biomaterialelor deoarece implantul crează o regiune inaccesibilă celulelor competent imunologice ale corpului.

Scanned with OKEN Scanner

Singurele implante eficiente practicate în trecut, cât şi o mare parte a celor din prezent sunt cele din cadrul sistemului osos. Plăcile osoase au fost introduse în jurul anului 1900 ca elemente ajutătoare în fixarea fracturilor.

Iniţial multe din aceste plăci se rupeau ca urmare a unui defectuos design mecanic: erau prea subţiri având în plus puncte-concentratoare de tensiuni.

De asemenea, s-a descoperit că materialele precum oţelul aliat cu vanadium ales pentru proprietăţile sale macanice bune, se corodează rapid în interiorul corpului. În urma cercetărilor efectuate a fost îmbunătăţit ulterior design-ul şi tipul de material utilizat.

2.2 Caracteristicile biomaterialelor

Performanţa biomaterialelor în corp depind de următorii factori:

-proprietăţiile materialului
-design-ul implantului
-biocompatibilitatea materialului utilizat

Sunt de asemenea, o serie de alţi factori care ies din sfera de control a inginerului, factori care includ tehnica chirurgicală, condiţiile de sănătate ale pacientului cât şi activitatea prestată de acesta.

Dacă notăm cu p-valoarea numerică probabilă de rupere a unui implant, atunci fiabilitatea f-a materialului poate fi exprimată prin:

$$f=1-p$$

Dacă cum se întâmplă de regulă, există multiple posibilităţi de rupere, fiabilitatea totală ft este dată de produsul fiabilităţilor individuale f1=(1-p1), etc

Scanned with OKEN Scanner

$$f_t = f_1 \times f_2 \ldots f_n$$

Ca urmare, chiar dacă numai o singură modalitate de rupere a implantului este perfect controlată, caz în care fiabilitatea este egală cu unitatea, celelalte modalităţi de rupere, cum ar fi cea datorată infecţiei, pot limita în mod sever fiabilitatea totală a implantului.

Biocompatibilitatea implică acceptarea unui implant artificial de către ţesutul înconjurator şi de către întreg organismul.

Materialele biocompatibile nu irită structurile înconjurătoare, nu provoacă apariţia cancerului.

Alte caracteristici ce pot fi importante în funcţionarea unui implant include:

-proprietăţi macanice adecvate, cum ar fi duritatea tenacitatea, rezistenţa la oboseală

-proprietăţi optice adecvate, în cazul în care materialul este utilizat pentru ochi, piele sau dinţi

-densitate sumilară

-prelucrabilitate

-design, ingineresc accesibil

Severitatea alterărilor calitative şi funcţionale ale implanturilor variază o dată cu trecerea timpului din momentul intervenţiei chirurgicale.

De exemplu, în cazul unei înlocuiri totale de articulaţie infecţia poate să apară imediat după operaţie în timp ce o ruptură devine progresiv posibilă odată cu trecerea timpului, situaţie ilustrată în fig1

Cauzele de rupere depind de asemenea de tipul implantului, de localizarea şi funcţionarea acestuia în corp.

Figura 1: Diafragma schematizată a variaţiei diferitelor modalităţi de cedare a unui

Scanned with OKEN Scanner

implant de articulație în funcție de timp. Modalitățile de eșec cu mică probabilitate precum erorile chirurgicale, reacțiile alergice la metal au fost omise.

V.4. Sisteme compozite cu matrice polimerică şi ranfort din fibre perspective în ştiința biomaterialelor

Tendințe actuale în realizarea şi utilizarea compozitelor polimerice

Dinamica progresului societății, în special a domeniilor de vârf ale tehnicii, a accelerat cercetarea şi introducerea în practică a compozitelor, specialiştii numindu-le „materiale de generația a II-a.

Compozitele polimerice se obțin prin combinarea intimă, voită, rațională, controlată, a unui polimer de bază, numit matrice, cu unul sau mai multe materiale de adaos, cu proprietăți particulare (de exemplu, cu rezistență mecanică mai mare decât cea a matricei polimerice). Figura 1.1. prezintă schematic structura unui compozit polimeric, realizată după literatura de specialitate.

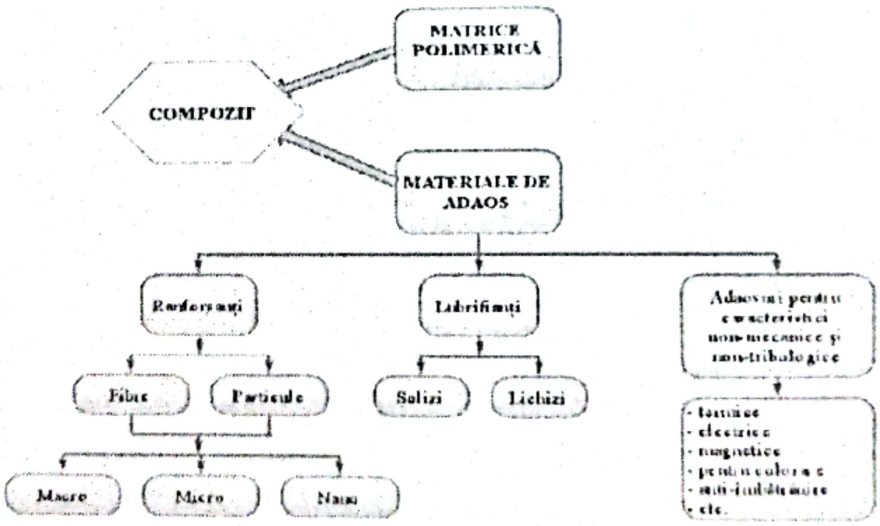


Figura 4.1. Structura unui compozit polimeric

Scanned with OKEN Scanner

Elementele de maşini din polimeri se întâlnesc din ce în ce mai des în tehnică, inclusiv ca lagăre, bucşe, roţi dinţate, colivii de rulmenţi, etanşări etc., elemente de aparatură şi mecanică fină, birotică şi calculatoare, datorită unor avantaje ca: greutate specifică mică, procesare rapidă şi cu costuri relativ mici, proprietăţi diferite faţă de materiale metalice şi ceramice. Polimerii prezintă şi dezavantaje în aplicaţiile tribologice, ca urmare a instabilităţii proprietăţilor la variaţia temperaturii, chiar în intervale relativ înguste.

Figura 4.3. prezintă o clasificare a compozitelor cu matrice polimerică, realizată după literatura recentă de specialitate, consultată.

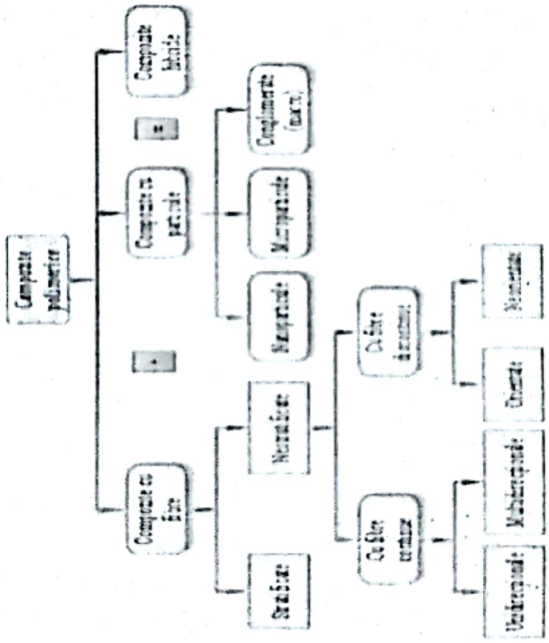


Figura 4.3. Clasificarea compozitelor cu matrice polimerică

Influenţa materialului de adaos asupra comportării tribologice

Numărul mare de cercetări experimentale au adus în prim plan o varietate de procese tribologice particulare pentru cuplurile de

Scanned with OKEN Scanner

materiale, inclusiv pentru cele în care cel puţin un triboelement este dintr-un compozit polimeric.

În continuare vor fi prezentate principalele procese care caracterizează un tribosistem polimer-metal sau polimer-polimer, care au fost evidenţiate de cercetători, în literatura recentă de specialitate (fig. 4.6.).

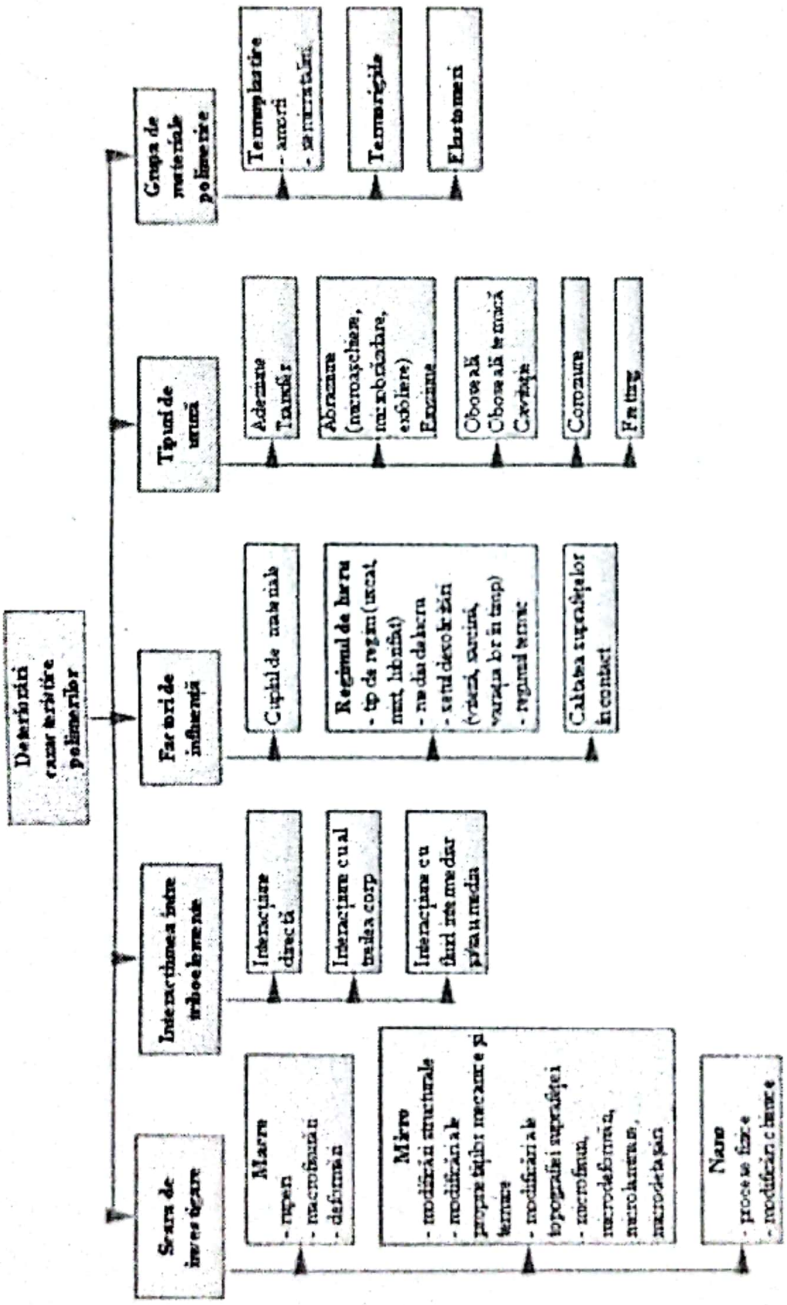


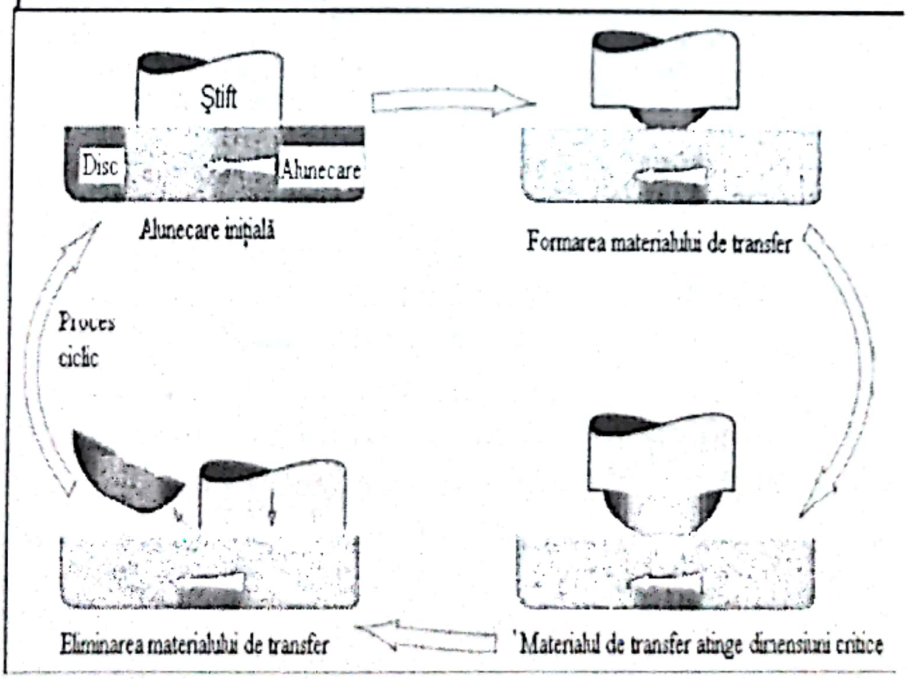
Figura 4.6. Deteriorarea compozitelor polimerice şi a polimerilor utilizate în aplicaţii tribologice

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de transfer pe contrapiesă şi formarea particulelor de uzură

Formarea unei pelicule de transfer pe contrapiesă este o caracteristică a uzurii adezive şi constă în transferarea materialului de pe o suprafaţă pe alta, înainte de a fi detaşat ca o particulă de uzură, distingându-se clar de alte mecanisme de uzură. Un model al procesului de transfer, de formare a particulelor de uzură şi de eliminare a acestora din contactul caracteristic cuplei de frecare ştift-disc este ilustrat schematic în figura 4.7.

Filmul de transfer este pelicula de material ce se formează în procesul de frecare dintr-un tribosistem polimer-polimer, polimer-metal şi se depune pe unul din elemente, cel mai dur. Stachowiak susţine ipoteza ca transferul de material tinde să se facă cu o intensitate mai mare de la polimer la metal iar de la polimer la polimer, într-o mai mică măsură, înainte de a se genera particule de uzură.



Scanned with OKEN Scanner

Fig. 4.7. Procesul ciclic de formare şi eliminare a particulei de transfer

Uzura de adeziune

Uzura de adeziune apare între două suprafeţe (polimer-polimer, polimer-metal) aflate în mişcare relativă sub sarcină şi a câmpului termic dezvoltat ca urmare a proceselor de microsudare produse între asperităţile de pe cele două suprafeţe reale, producând transfer de material sau pierdere de material de pe stratul superficial. Uzura adezivă a polimerului într-un tribosistem polimer-metal este puternic influenţată de rugozitatea suprafeţei metalice (fig. 4.9.).

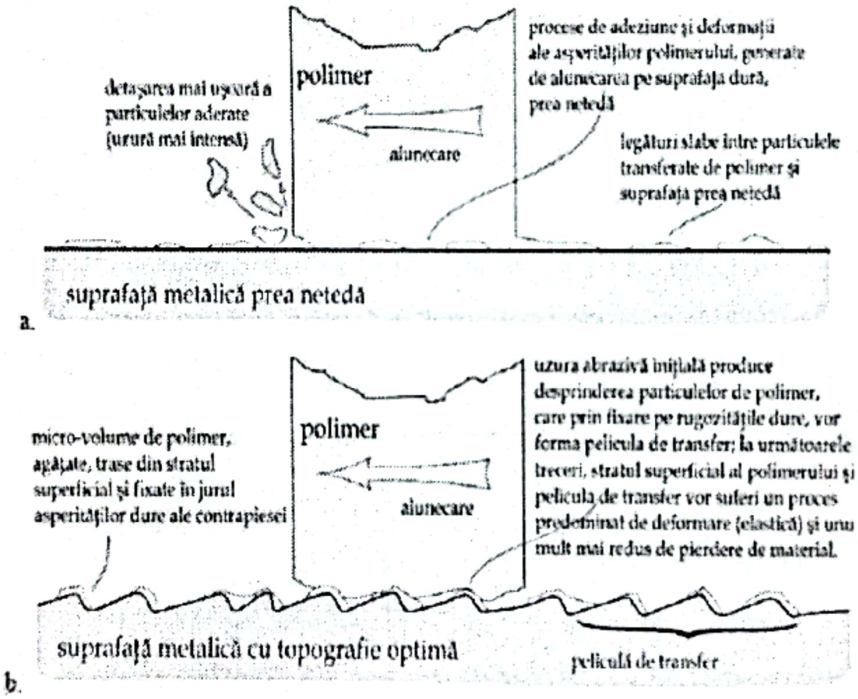


Fig. 4.9. Influenţa topografiei suprafeţei dure asupra uzurii adezive a unui polimer

În cazul contactului polimer-polimer, viteza de uzură este mai mică în comparaţie cu contactul polimer-metal unde uzura adezivă este agresivă, tendinţa în acest contact este de distrugere a elementului din polimer, cei mai mulţi polimeri aderând la contrasuprafaţă prin forţe van der

Scanned with OKEN Scanner

Waals. În cele mai multe situații, această formă de adeziune nu este suficient de puternică pentru a desprinde bucăți de material din suprafețe. Intensitatea uzurii prin aderență este rapidă, necontrolabilă, odată ce a fost inițiată și depinde de parametrii de lucru (viteză, sarcină, distanță, temperatură), de calitatea suprafețelor în contact, de perechea de materiale implicate, de tipul mișcării, de agresivitatea mediului înconjurător.

În figura 4.9.a este prezentat un model de uzură adezivă pentru o suprafață metalică netedă care nu permite ancorarea mecanică a particulelor de polimer pentru a forma o peliculă de transfer cu rolul de a reduce frecarea și uzura; figura 4.9.b arată o topografie a suprafeței dure ce favorizează formarea peliculei de transfer și reducerea uzurii.

În cazul compozitelor polimerice, uzura de adeziune depinde atât de matricea polimerică cât și de materialul de adaos folosit (macro-, micro- sau nano-particule, fibre lungi sau scurte, orientate sau neorientate).

Uzura abrazivă

Uzura abrazivă apare între două suprafețe aflate în mișcare relativă, una mai moale iar cealaltă relativ mai dură și este cauzată de particulele sau asperitățile dure, constând în zgârierea și detașarea de particule din stratul mai moale. În figura 1.10. sunt prezentate procese caracteristice uzurii abrazive la alunecare.

Scanned with OKEN Scanner

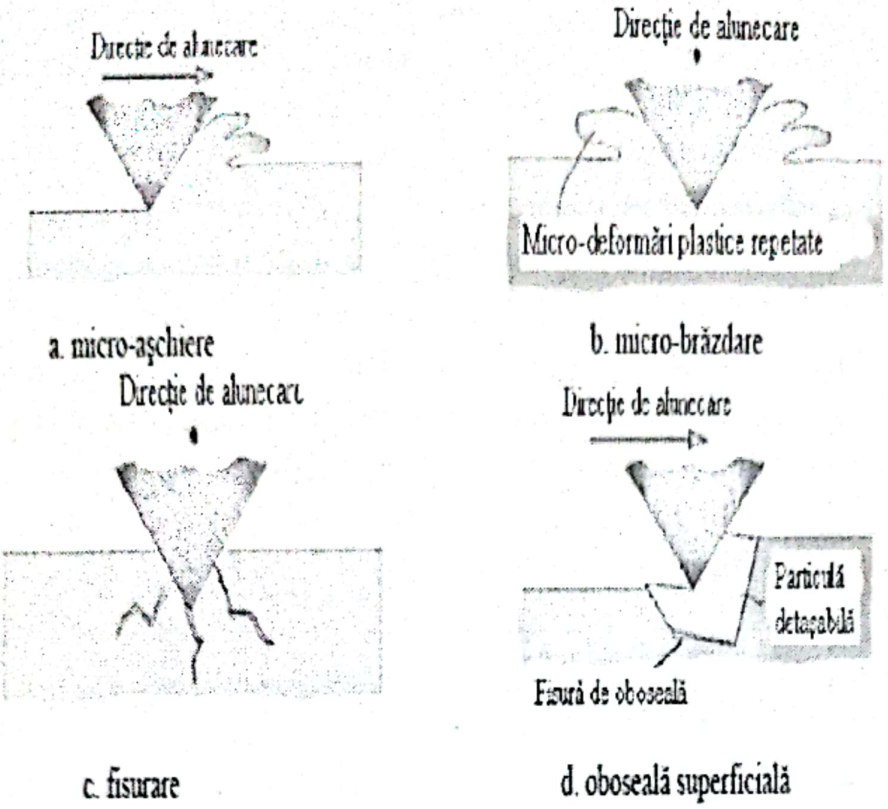


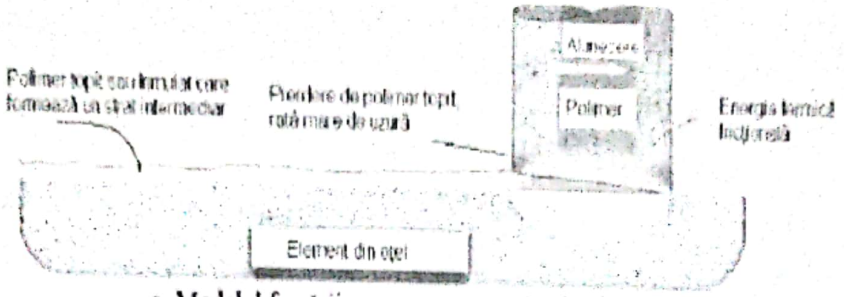
Figura 4.10. Procese de uzură abrazivă la alunecare

Modele ale stratului superficial în procese tribologice pentru compozite polimerice

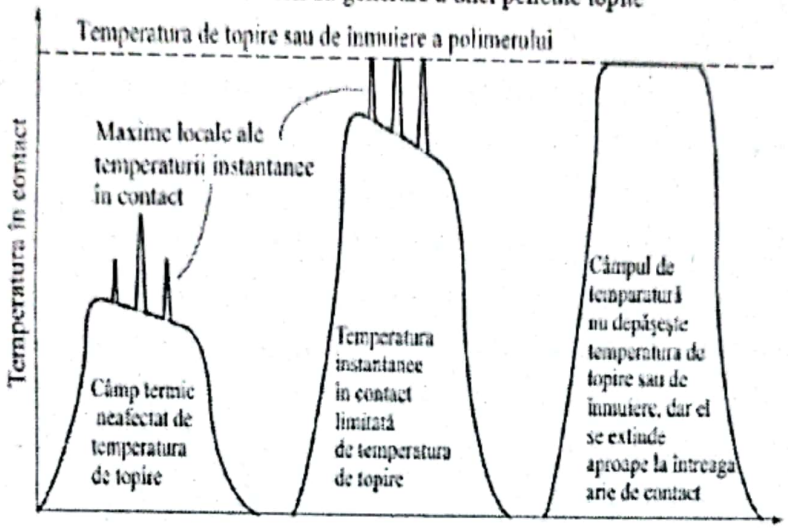
Apariția de noi materiale şi tehnologii de obținere a acestora implică studii complexe de cercetare tribologică, având ca scop stabilirea şi/sau direcționarea pachetului de proprietăți pe care le dețin şi domeniile de aplicabilitate ale acestora.

Modele termice. Polimerii au temperatură joasă de topire şi o conductibilitate termică scăzută astfel că într-un triobosistem de tip ştift-pe-disc polimer-metal, punctul de topire al polimerului se atinge relativ uşor, ducând la modificarea semnificativă a coeficientului de frecare şi a uzurii. Acest mecanism a fost catalogat ca „uzură de topire".

Scanned with OKEN Scanner



a. Modelul frecării cu generare a unei pelicule topite



b. Reprezentarea grafică a câmpului termic în contactul circular în trei etape succesive, până la atingerea temperaturii de topire aproape pe întreaga arie reală de contact

Fig. 4.19. Model de formare a uzurii de topire pentru o cuplă de frecare polimer – oțel.

În momentul în care se atinge o temperatură din intervalul de topire al polimerului, pe suprafața de contact se formează un „strat de lubrifiere" ceea ce asigură alunecarea cu frecare redusă pe întreaga suprafață de contact. Rata de uzură a stratului de polimer topit tinde să crească cu temperatura, intensificându-se după atingerea punctului de topire. Acest mecanism a fost catalogat ca „uzură de topire" și este ilustrat în figura 4.19.

Pe măsură ce temperatura în contact crește, se formează un strat subțire de polimer topit la interfața dintre contrafață și polimer. Stratul de

Scanned with OKEN Scanner

polimer topit format în timpul frecării, sub influența energiei termice generate, este foarte subțire și nu este eliminat în afara contactului. Contrapiesa, de obicei din oțel, nu este afectată de câmpul termic deoarece are un punct de topire sau chiar de transformare în fază solidă, mult superior în comparație cu cel al polimerului.

Problematica adaosurilor de tip micro și nano în compozite polimerice

Nanocompozitul s-a definit ca un sistem multi-componente, în care constituentul majoritar este un polimer sau un amestec de faze al acestuia iar constituentul minoritar are cel puțin una din dimensiuni sub 100 nm.

Ranforsarea matricelor polimerice cu cantități mici de nanoparticule, în proporție de ordinul 1-5% din volum, a dus la obținerea de compozite cu mari avantaje tribologice, susțin unii cercetători, subliniind astfel importanța nanoparticulelor la realizarea compozitelor.

În majoritatea cazurilor, s-au putut identifica concentrații optime de nanoparticule, la care s-au înregistrat cele mai bune rezistențe la uzură, dar conținutul optim de material de adaos a fost cuprins între 1…6% din volum.

Mecanismele de uzură a două tipuri de compozite sunt prezentate în figura 4.24. și figura 4.25. a, b și reprezintă trei nano-particule de TiO_2 în contact de alunecare (acestea ar putea reprezenta și o singură particulă în trei momente succesive, a, b și c); particula *a* începe să fie dislocată din matrice, particula *b* este rotită și preia o mai mare parte din sarcina în contact, particula *c* are deja urme de deformare sau laminare și uzură, figura

Scanned with OKEN Scanner

evidenţiind şi caracterul statistic al proceselor de la nivelul scării particulelor.

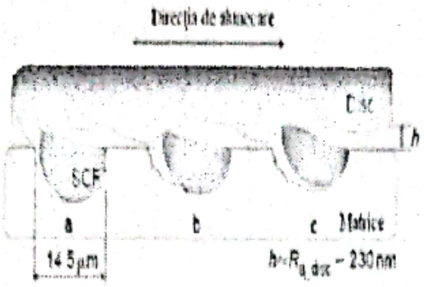


Fig. 4.24. Modelul de eliminare a unei fibre dintr-un compozit cu nanoparticule (compozit cu ranforsanţi clasici şi nanoparticule); SCF-fibre scurte de carbon

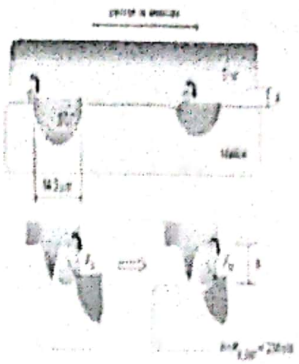


Fig. 4.25. Modelul de eliminare şi deteriorare a unei micro-fibre, dintr-un compozit cu ranforsanţi micro-fibre şi nano-particule

Pentru nanocompozite, s-au evidenţiat următoarele procese :

- în timpul uzării matricei, nanoparticulele sunt scoase/dislocate din locaşurile ocupate în matrice şi pot acţiona ca elemente specifice modelului de uzură cu al treilea corp în zona de contact;
- în timpul alunecării, apare un efect de rostogolire/zgâriere al nanoparticulelor, mai ales pe marginile fibrelor scurte expuse preluării sarcinii, procese care pot reduce rezistenţa la mişcare şi, în consecinţă, coeficientul de frecare;
- afectarea matricei în zona de interferenţă este redusă prin acest efect. Aceasta, datorită comportării elastovâscoase, produce o netezire a topografiei suprafeţei compozitului, umplând golurile formate prin deplasarea particulelor dure şi protejează fibrele scurte, permiţând înglobarea lor în stratul superficial polimeric, acum rămânând pentru mai mult timp în matricea epoxidică, rezultând o mai mare subţiere

Scanned with OKEN Scanner

a fibrei înaintea îndepărtării/dislocării totale sau a fragmentării acesteia. Chiar şi după fragmentarea unei microfibre, particulele sunt înglobate în polimer, „consolidând matricea şi reducând uzura". Acest proces sinergic joacă, foarte probabil, un rol cheie în creşterea rezistenţei la uzură a unui astfel de compozit.

Beneficiul efectului de rostogolire, indus de nanoparticule, poate fi atribuit în principal următorilor trei factori :

- reducerea coeficientului de frecare şi, în consecinţă, a încălzirii zonei de contact;
- reducerea uzurii abrazive produse de asperităţile dure ale contrapiesei mai dure;
- protecţia fibrelor de carbon de la îndepărtare timpurie din zona de contact.

V.5. Studii de cazuri . răşini compozite. poduri ceramice. sistemele CAD/CAM

Succesul integrarii implantelor într-o zonă edentată este influenţat de cantitatea şi calitatea osului existent. Clasificarea ce aparţine lui Lekholm şi Zarb defineşte patru tipuri de os alveolar:

Tipul 1 - os compact omogen

Tipul 2 - corticala subţire, compactă în jurul osului trabecular dens

Tipul 3 - corticala subţire în jurul osului trabecular slab dar cu existenţa unor zone de rezistenţă crescută.

Tipul 4 - corticala subţire în jurul osului trabecular slab, cu densitate scăzută.

Scanned with OKEN Scanner

Principiul regenerării tisulare ghidate, apărut inițial pentru regenerarea parodontală se folosește astăzi pentru augmentarea crestelor alveolare insuficiente ca volum pentru inserarea implantelor. Membranele sunt folosite ca barieră în calea proliferării epiteliale și ca mediu stimulator al osteogenezei, tehnica fiind folosită în cazul implantelor și pentru diferite defecte ale osului alveolar.

Membranele se adaptează intim pe suprafața osoasă, rămânând însă involuntar un mic spațiu în care regenerarea osoasă este stimulată : celulele formatoare de os își găsesc în acest mic spațiu restant un mediu foarte propice și au o activitate foarte intensă.
Sunt prezentate două cazuri clinice în care au fost folosite membrane resorbabile din polimeri (D, D-L, L-polylactic acid):

Cazul 1

Un bărbat de 67 ani, cu o punte cu 3 elemente, ai cărei stâlpi prezintă mobilitate, pungi parodontale adânci cu exudat purulent; radiografic se observă liza osoasă. Pentru extracția dinților a fost creat un lambou, extracția s-a practicat cât mai conservator dar substratul osos restant este insuficient pentru inserarea implantelor.

1A

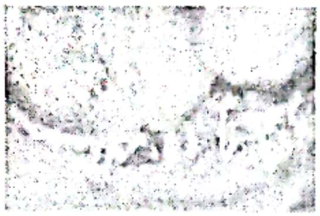
Zona corespondentă extracțiilor și zona corespondentă defectului osos a fost decorticată, pe osul sângerând a fost aplicat un amestec de hidroxiapatită, pulbere de os demineralizată, înghețată și uscată și os autogen recoltat din zona cea mai distală a câmpului operator. Peste acestea s-a aplicat membrana și lamboul a fost suturat.

Scanned with OKEN Scanner

Dupa 6 luni se observă o neoformare suficientă de os.

1B

1C


1D

1E

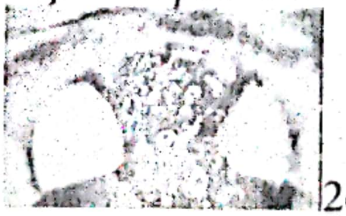
Cazul 2

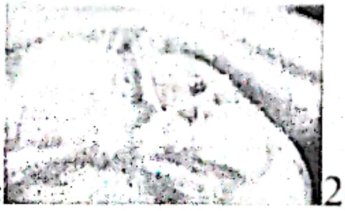
O femeie de 37 ani cu parodontopatie severă prezintă o pierdere osoasă importantă la nivelul lui 21. După extracția dintelui, peretele vestibular restant este foarte subțire (sub 1 mm) cu o dehiscență de 5 mm.

1A

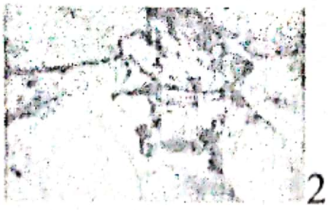
2B

Zona a fost descoperită şi s-a aplicat un amestec de hidroxiapatită şi pulbere de os demineralizată, înghețată şi uscată. Peste aceste substanțe s-a aplicat o membrană polimerică şi lamboul a fost suturat, dar nu s-a putut obține o afrontare perfectă a marginilor; s-a impus pacientului o igienă orală riguroasă prin utilizarea clorhexidinei. Afrontarea totală a marginilor s-a produs după 2 săptămâni.


2c


2d

Scanned with OKEN Scanner


2e

2f

S-a obiectivat ulterior regenerarea osoasă (la 6 luni) care a permis inserarea unui implant. Este necesară respectarea următoarelor reguli :

-crearea şi menţinerea unui mic spaţiu la nivelul căruia să se inducă regenerarea osoasă protecţia cheagului sangvin

- trepanarea corticalei în zona în care se doreşte regenerarea osoasă folosirea membranei pentru evitarea proliferării epiteliale în zona de regenerare osoasă.

În prezent, datorită limitării dezvoltării tesutului epitelial prin aplicarea membranelor, se acceptă folosirea acestora pentru regenerarea sistemului ligamentar al dintelui sau pentru augmentarea crestei alveolare.

Membrana polimerică prezintă calităţi hidrofilice excelente care stimulează formarea cheagului sangvin. Existenţa membranei permite continuarea procesului de vindecare fără contact direct cu mediul oral.

V.6. Criterii de compatibilitate ale sistemelor matrice – material de ranforsare

Compozitele de natură ceramică combină caracterele calitative ale fazei discontinue ranforsante cu cel al fazei continue – matricea pentru a rezulta un produs nou cu proprietăţi superioare.

În compozitele cu matrice ceramică ranforsantul are sarcina principală de a preântâmpina fisurarea şi, în consecinţă, ruperea

Scanned with OKEN Scanner

catastrofică sub sarcină fig.1, caracteristică pe care, de altfel, matricea ceramică o posedă, din păcate.

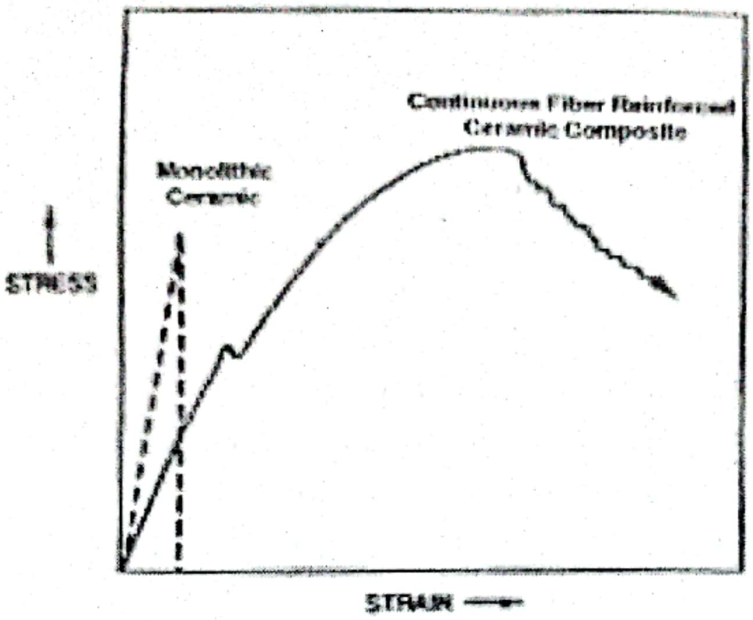


Fig.1. Privirea comparativă a modului de rupere a produselor ceramice nearmate şi a celor armate cu fibre.

Matricele ceramice sunt atât de natură oxidică - mai răspândite şi cu o bună stabilitate faţă de mediul înconjurător, dar şi de natură neoxidică – cu proprietăţi structurale şi mecanice superioare şi, totodată, cu o bună rezistenţă la coroziune în anumite medii.

Calitatea unui material compozit ceramic depinde în măsură importantă de campatibilitatea dintre matrice şi ranforsant.

Criterii de compatibilitate

Un important criteriu de compatibilitate între matrice şi ranforsant este stabilitatea termică. Whiskersurile, solzii, sau particulele din carbură de siliciu (SiC), de exemplu, reprezintă unul dintre cele mai indicate materiale ranforsante în acest context deoarece din acest punct de vedere sunt

Scanned with OKEN Scanner

compatibile cu o gamă largă de matrice, atât oxidice cât şi neoxidice.

Capacitatea de a stopa propagarea fisurilor este o caracteristică specifică fibrelor ranforsante continue, şi astfel de a preântâmpina distrugerea catastrofică a materialului ceramic aflat sub sarcină.

Compatibilitatea chimică între matrice şi materialul ranforsant în cazul compozitelor ceramice a fost, de departe, cel mai bine studiată. Cele mai performante materiale ranforsante, în raport cu rigiditatea, rezistenţa la rupere, refractaritatea din această categorie sunt fibrele din carbon şi din carbură de siliciu. Pentru a se evita probleme nedorite de compatibilitate, care pot apare în special la temperaturi înalte de serviciu datorită reacţiilor chimice care se pot produce între matrice şi ranforsant, fibrele neoxidice se folosesc pentru ranforsarea matricelor neoxidice, aşa cum sunt compozitele de tip carbon/carbon (C/C).

Un alt tip de compozite ceramice din această categorie sunt cele la care matricea constă din carbon iar materialul ranforsant din carbură de siliciu (C/SiC) sau acele ceramici compozite la care atât matricea cât şi materialul ranforsant sunt din carbură de siliciu (SiC/SiC). Aceste ultime două tipuri de compozite neoxidice au o crescută rezistenţă la oxidare.

În această categorie de materiale compozite pot fi incluse şi acelea la care matricea constă din nitrură de siliciu iar materialul ranforsant din carbură de siliciu (Si_3N_4/SiC).

Compozitele ceramice de natură oxidică sunt din punct de vedere termodinamic cele mai indicate în privinţa compatibilităţii chimice dintre matricea oxidică şi materialul ranforsant tot de

Scanned with OKEN Scanner

natură oxidică pentru perioade lungi de utilizare în atmosferă oxidantă.

Din păcate la fibrele oxidice există tendința de a creşte dimensiunea granulelor constituiente la temperaturi ridicate de utilizare, cu influență asupra deprecierii rezistenței mecanice şi, totodată, de a avea un fluaj precar.

Legătura matrice-ranforsant (interfața de reacție) depinde de temperatura de serviciu a materialului compozit şi de compoziția celor două faze. Legătura matrice agregat poate afecta puternic proprietățile mecanice ale materialului ranforsant şi în consecință rezistența materialului ceramic compozit.

Interfața de reacție este controlată de:

- selecția potrivită a matricei şi ranforsantului;
- alegerea modului de procesare;
- temperatura constituienților;
- învelişul fibrelor.

Tipul de procesare şi temperaturile constituienților sunt, de cele mai multe ori, interdependenți. Învelişul protector şi grosimea fibrelor ranforsante crează în acest context cele mai serioase dificultăți din cel puțin două motive:

- Grosimea stratului de înveliş de pe ranforsant tinde să se reducă şi poate fi, totodată, dizolvat în matrice;
- Participarea învelişului materialului ranforsant la legătura de interfață este mai mult sau mai puțin posibilă.

Compozitele ceramice cu fibre continue trebuie să fie procesate prin metode adecvate care să asigure o natură continuă a materialului ranforsant. Acest mod de procesare implică formarea unui precursor pentru fibre care să

Scanned with OKEN Scanner

conţină un înveliş care se aplică fie prin metoda de depunere chimică în stare de vapori, fie dintr-o barbotină.

Interfaţa constă dintr-un strat foarte subţire (< 5μm), sau din mai multe straturi care împreună să atingă această grosime, strat care se aplică pe fiecare element ranforsant.

Interfaţa serveşte ca protecţie pentru fibre în timpul procesării materialului ceramic compozit şi, totodată, reprezintă mediul de desfacere a legăturii de interfaţă (matrice - ranforsant) în timpul propagării fisurii prin matricea ceramică fragilă.

În fig.2 se arată microstructura unui material ceramic compozit tipic unde sunt clar ilustrate matricea, fibra şi stratul de interfaţă.

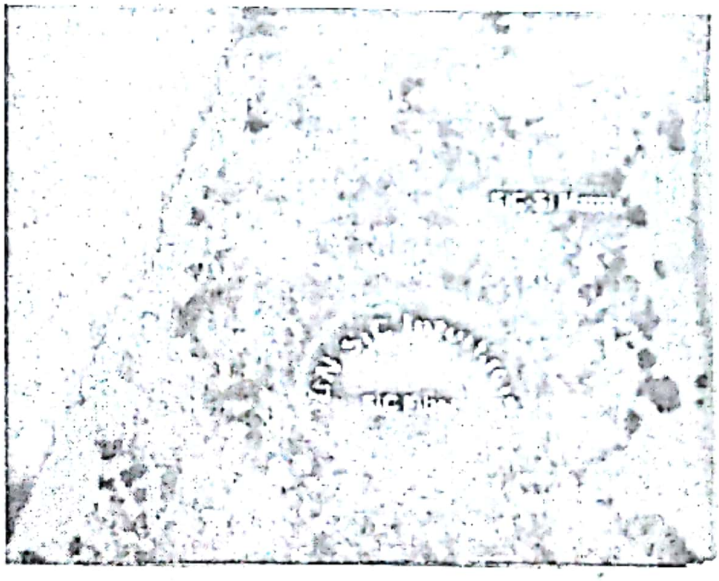


Fig.2. Microstructura materialului ceramic compozit SiC/SiC.

Diferiţi agenţi de cuplare de tipul zirconaţilor, titanaţilor şi silanilor au proprietatea de a îmbunătăţi proprietăţile mecanice ale biomaterialelor ceramice compozite cum ar fi, de

Scanned with OKEN Scanner

exemplu, cele la care matricea este un copolimer de forma etilen – vinil – alcool, iar materialul ranforsant hidroxiapatita. Această îmbunătățire are loc prin creşterea forţei de adeziune dintre cele două faze. În acest mod creşterea rezistenţei mecanice a biocompozitului poate ajunge la 30%.

Îmbunătăţirea adeziunii interfaciale dintre granulele de hidroxiapatită şi matricea organică se poate constata din examinarea imaginilor prezentate în fig.3.

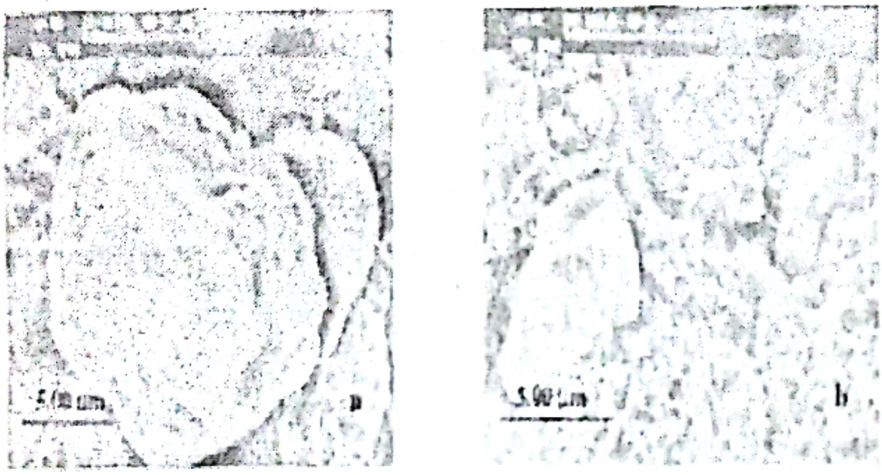


Fig. 3. Imagini SEM ale interfeţei polimer/hidroxiapatită: a) fără agent de cuplare, b) cu 1% neopentiltrioxifosfozirconat.

Imaginea SEM arată că agentul de cuplare are proprietatea de a îmbunătăți semnificativ aspectul interfeței matricei polimerică / hidroxiapatită, prin crearea unei foarte bune adeziuni interfaciale între cele două faze. Toate particulele de ranforsant (hidroxiapatită) sunt perfect înglobate în matricea organică făcând astfel posibil un transfer de sarcină mai eficient interfazal.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI
Degradarea biomaterialelor
6.1. Deteriorarea materialelor ceramice

Factorii care determină desprinderea ansamblului protetic fixat sunt, printre alţii, următorii:

- necroza chimică şi termică indusă de polimerizarea liantului acrilic,
- necroza ischemică a capătului implantului determinată de mişcările intramedulare,
- suportul osos se înmoaie în timp, datorită insuficienţei cantitative şi calitative iniţiale, situaţii întâlnite la subiecţii cu poliartrite reumatoidale, sau în vârstă,
- structura morfologică necorespunzătoare a biomaterialului ceramic etc,

Structura morfologică necorespunzătoare a biomaterialului ceramic, de exemplu –funcţie de modul de obţinere a acestuia, poate constitui un factor important al deteriorării sale. Astfel, depunerile în jet de plasmă a hidroxiapatitei pe implanturile metalice poate fi cristalină sau amorfă. Forma amorfă a hidroxiapatitei influenţează negativ buna funcţionalitate a implantului, deoarece se deosebeşte de hidroxiapatita din osul natural care este complet cristalizată. Această deosebire, dintre cele două forme cristaline, face ca interfaţa os – implant să nu fie de calitate optimă deoarece forma amorfă dispare *in vitro* din structura stratului depus pe implantul metalic. Acest proces este cauza instabilităţii ansamblului de proprietăţi : mecanice, de adeziune şi resorbţie a stratului bioactiv.

Desprinderea blocului liant-proteză de ţesutul osos de care s-a făcut inplantarea este însă

Scanned with OKEN Scanner

destul de rară, în condițiile în care operația s-a efectuat corect.

Desprinderea liantului de proteză începe, adesea, prin fisurarea polimerului și este urmată de tasarea liantului situat între partea extremă a pivotului implantului și țesutul osos. În consecință pot avea loc deplasări foarte mici ale implantului sub liantul tasat și fărâmițat, mișcări care se accentuează cu timpul. Țesutul osos sub astfel de constrângeri se resoarbe la rândul său. Proteza devine în acest fel mobilă iar tijele fragile se rup prin oboseală.

Cauzele acestor desprinderi mecanice pot fi următoarele: diferența importantă dintre modulele de elasticitate ale materialelor respective, diferența importantă de rigiditate dintre aceste materiale, poziția ansamblului protetic etc.

6.2. Biodegradarea materialelor ceramice

Biomateriale **resorbabile (tip 4** din tabelul 6.1 și fig. 6.1) sunt astfel concepute încât să se degradeze treptat într-o perioadă de timp și să fie înlocuite de țesutul natural gazdă. Acest proces conduce la formarea unui strat interfacial foarte subțire, sau, uneori acest strat chiar nu există (fig. 6.2). Țesuturile naturale se pot repara singure și, de-a lungul vieții, ele sunt gradual înlocuite prin noi populații de celule. Pe măsură ce organismul înaintează în vârstă, înlocuirea celulelor este mai înceată și mai puțin eficientă.

Complicațiile apărute în dezvoltarea biomaterialelor oxidice resorbabile sunt:

Scanned with OKEN Scanner

- menţinerea rezistenţei şi stabilităţii interfeţei în timpul perioadei de degradare şi înlocuire de către ţesutul natural, viu;
- corelarea vitezei de resorbţie cu viteza de separare a ţesutului natural; aceste viteze pot varia foarte mult, unele materiale putându-se dizolva foarte rapid, altele foarte încet;
- datorită cantităţilor mari de biomaterial care trebuie înlocuit este, de asemenea, esenţial, ca un biomaterial resorbabil să fie constituit numai din materiale metabolic acceptabile de organism.

Tabel 6.1: Clasificarea biomaterialelor; tipuri de legătură biomateril – ţesut

Nr.	Tip biomaterial / tip legătură	Exemple
1.	Biomateriale aproape inerte, *dense* , *neporoase* se leagă de ţesut prin creşterea osului în neregularităţile suprafeţei. - se fixează prin cimentarea dispozitivului în ţesut sau prin presare într-un defect al ţesutului (fixare morfologică)	Al_2O_3 (monocristal şi policristalină)
2.	Biomateriale aproape inerte, *poroase* - are loc cresterea osoasă în porii materialului care determină legarea mecanică a osului de material *(fixare biologică)*	Al_2O_3 (poroasă policristalină) Acoperiri poroase de HA pe metale
3.	Biomateriale cu suprafeţe reactive, *dense, neporoase* - se leagă direct de ţesut prin legături chimice (fixare bioactivă).	Ceramici, sticle, vitroceramici bioactive, HA
4.	Biomateriale resorbabile, dense sau poroase - sunt astfel proiectate încât să fie încet înlocuite de ţesutul osos	Fosfat tricalcic Săruri mixte cu fosfaţi de calciu

Scanned with OKEN Scanner

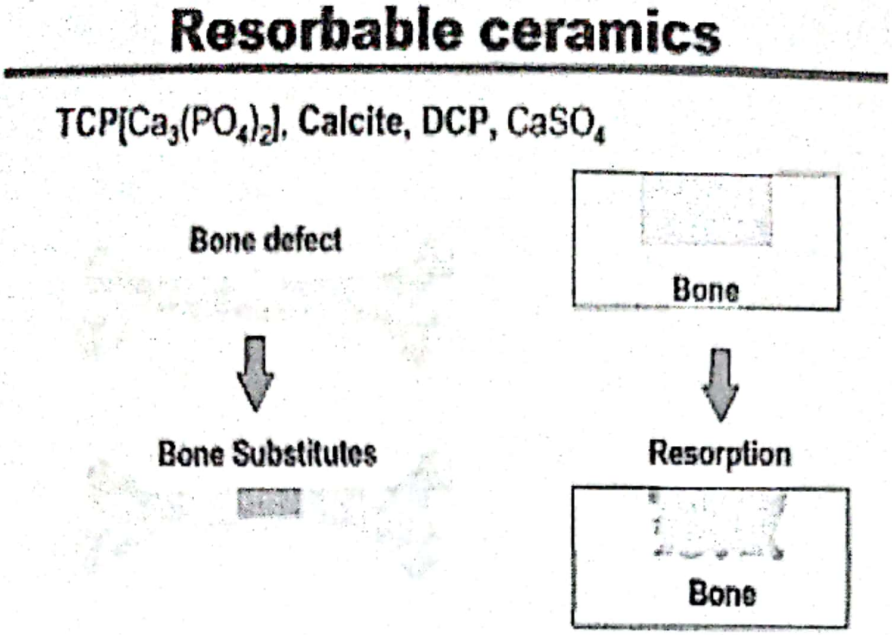


Fig. 6.1 Materiale resorbabile.

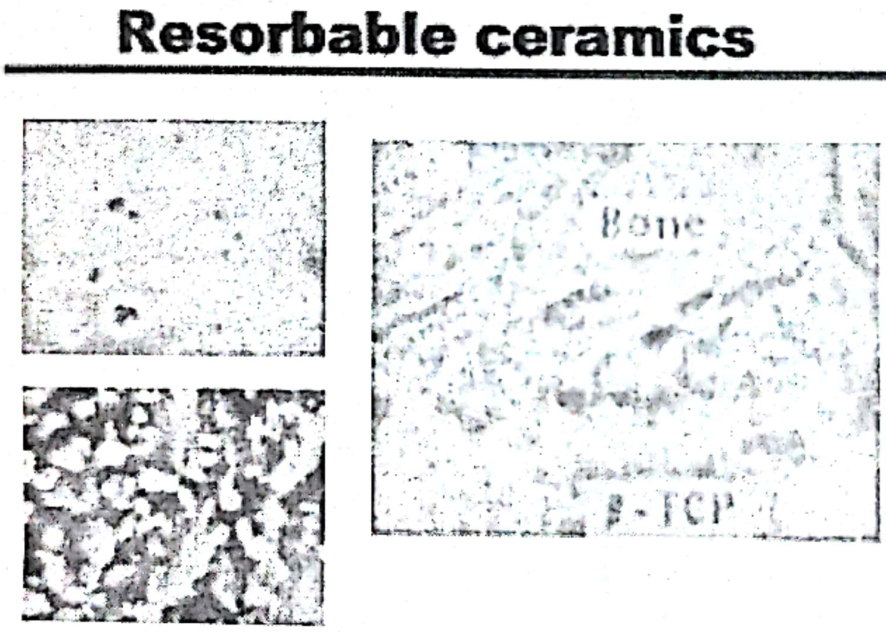


Fig.6.2.

Acest ultim criteriu impune considerabile limitări în proiectarea compozițiilor de biomateriale resorbabile. Un astfel de biomaterial oxidic, folosit cu succes, este fosfatul tricalcic.

Trebuie precizat că un biomaterial poate avea grade diferite de degradare, care depind de ruta de fabricație și/sau de tipul de aplicație. De

Scanned with OKEN Scanner

exemplu, HA depusă prin pulverizare în plasmă pe o tijă femurală este un dispozitiv medical, în timp ce acelaşi biomaterial - HA folosită ca material de umplutură pentru reparaţii osoase este considerată medicament. Cu cât este mai mare tendinţa de resorbţie, cu atât devine mai evident clasificarea materialului ca medicament.

6.2.1. Influenţa proprietăţilor fizico-chimice şi mecanice asupra biodegradării sau bioresorbţiei

Procesul de degradare al biomaterialelor ceramice depinde în mare măsură de proprietăţile fizice ale acestora, cum ar fi, de exemplu, rezistenţa mecanică. Comportarea mecanică a BFC (biofosfaţilor de calciu) influenţează puternic aplicaţiile lor în implantologie. Rezistenţa la întindere, compresiune şi oboseală depinde de volumul total al porozităţii. Porozitatea poate fi prezentă sub formă de micropori (cu diametre < 1 μm, datorită sinterizării incomplete) sau macropori (diametre > 100 μm, macropori creaţi pentru a permite creşterea osoasă). Dependenţa rezistenţei la compresiune (σ_c) de volumul total al porilor (V_p) este descrisă de următoarea relaţie:

$$\sigma_c = 700\, e^{-5Vp} \quad MPa$$

unde V_p are valori cuprinse în domeniul 0-0,5 (din volumul total al corpului ceramic).

Rezistenţa la întindere σ_t depinde esenţial de fracţia de volum a microporilor (V_m):

$$\sigma_t = 220\, e^{-20Vm} \quad MPa$$

Biodegradarea sau bioresorbţia materialelor de implant este caracterizată prin modificări ale proprietăţilor fizico-chimice ale materialului după implantare. În cazul BFC (biofosfaţilor de calciu), modificările fizice pot include: dezintegrarea,

Scanned with OKEN Scanner

pierderea rezistenței mecanice și modificarea porozității. Modificările chimice pot include: dizolvarea, formarea altor faze de fosfați de calciu și posibila transformare a acestora în alte faze fosfatice.

Prin urmare, resorbția și biodegradarea BFC (biofosfaților de calciu) sunt determinate de:

- o dizolvare fizico-chimică, care depinde de solubilitatea materialului și de pH-ul local;
- o dezintegrare fizică în particule mici, datorită atacului chimic preferențial la limitele intergranulare;
- factori biologici, ca de exemplu fagocitoza, care determină o scădere a pH-ului local.

Pe baza considerațiilor termodinamice referitoare la solubilitatea biofosfaților de calciu și pe baza observațiilor in *vitro*, care permit compararea dizolvării materialelor în soluții tampon acide cu comportamentul lor in *vitro*, s-a stabilit faptul că BFC (biofosfaților de calciu) odată implantate într-un țesut osos se vor degrada, într-o măsură mai mare sau mai mică, în următoarea ordine:

α-C_3P >β-C_3P >> HA

Această ordine a biodegradării-bioresorbției este stabilită pentru materiale aflate în aceeași formă, respectiv sub formă de pulberi.

Factorii care influențează biodegradarea-bioresorbția BFC (biofosfaților de calciu) depind de proprietățile fizico-chimice ale acestora (1), precum și de caracteristicile mediului biologic în care s-a făcut implantarea (2):

1. Proprietățile materialului:

Scanned with OKEN Scanner

- Viteza de biodegradare, care creşte odată cu:
  - creşterea suprafeţei (pulbere > solid poros > solid dens);
  - scăderea cristalinităţii şi
  - scăderea dimensiunii grăunţilor şi cristalelor;
  - realizarea de substituţii ionice de CO_3^{2-}, Mg^{2+}, Sr^{2+} în compoziţia biofosfaţilor de calciu (ex. HA);
- Viteza de biodegradare, scade odată cu:
  - realizarea de substituţii de F^- în compoziţia HA;
  - realizarea de substituţii de Mg^{2+} în compoziţia β-C_3P;
  - scăderea raportului β-C_3P/HA în compoziţia fosfaţilor bifazici.

Diverse alte impurităţi ca de exemplu: Al^{3+}, CaO, pirofosfaţi etc., pot afecta viteza şi extinderea formării noului ţesut osos.

2. Factorii biologici:

Printre factorii biologici care pot influenţa viteza de biodegradare-bioresorbţie se pot include următorii:

- scăderi ale valorilor pH-ului datorită activităţii diferitelor tipuri de celule (de exemplu, macrofage, osteoclaste; fibroblaste etc);
- infecţii şi îmbolnăviri osteolitice;
- gradul de contactare a ţesutului osos;
- tipul de ţesut osos (cranian, mandibular, femural etc);
- specia organismului în care se face implantarea, vârsta şi sexul, nivelul hormonal şi predispoziţiile genetice ale acestuia.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită acestor numeroase variabile, este necesar să se controleze microstructura şi starea fazelor unui BFC resorbabil în scopul obţinerii unei compoziţii precise, care să prezinte o anumită viteză de resorbţie în organism.

6.2.2. Profilul biologic al biofosfaţilor de calciu (BFC). Mecanismul şi implicaţiile biodegradării

Biofosfaţii de calciu sunt unele dintre cele mai biocompatibile substanţe sintetice cunoscute pentru utilizarea în implanturile de ţesut osos dur. Acestea sunt lipsite de toxicitate locală sau sistemică, nu determină manifestarea unor reacţii inflamatorii sau a unor reacţii de respingere în ţesutul în care au fost grefate, se pot integra funcţional în ţesutul osos natural, fără incapsulare şi nu afectează negativ procesele de mineralizare normale ale ţesutului osos. În plus, aceste materiale sunt capabile să se lege puternic de ţesutul osos prin mecanisme aparent specifice proceselor de cementare naturală a acestuia.

Acest fenomen a fost observat în investigaţiile făcute pe o largă varietate de modele animale. Ca rezultat al acestui fenomen, implanturile din BFC nu pot fi desprinse din ţesutul adiacent fără ruperea, fie a implantului, fie a ţesutului. Aceste rupturi nu se produc decât foarte rar la interfaţa dintre implant şi ţesutul osos.

BFC nu sunt osteogenice, adică nu induc formarea unui ţesut osos în poziţii **ectopice**, cum ar fi, de exemplu muchiile, şi nici nu stimulează o creştere mai rapidă a ţesutului osos în poziţiile de implantare aferente ţesuturilor osoase. BFC furnizează o matrice potrivită – fig. 6.3, pentru depunerera noului ţesut osos şi pot manifesta

Scanned with OKEN Scanner

proprietăți de ghidare a creşterii, care să determine o extindere a creşterii osului în arii

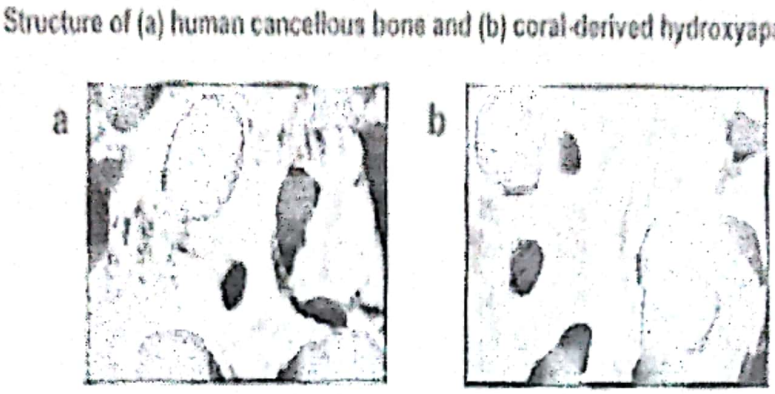
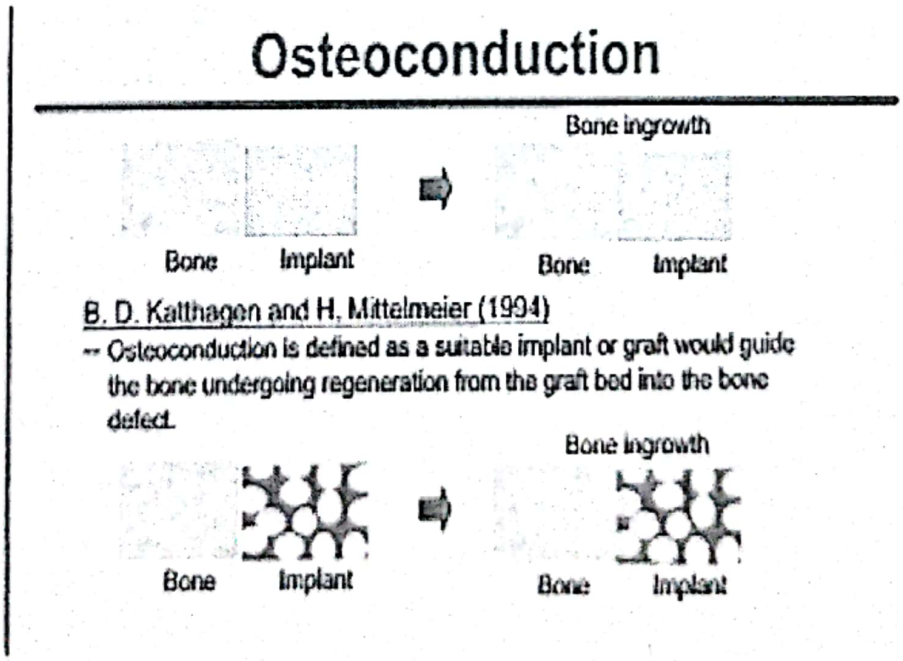


Fig. 6.3. Structura osului uman şi a hidroxiapatitei obținută din coral.

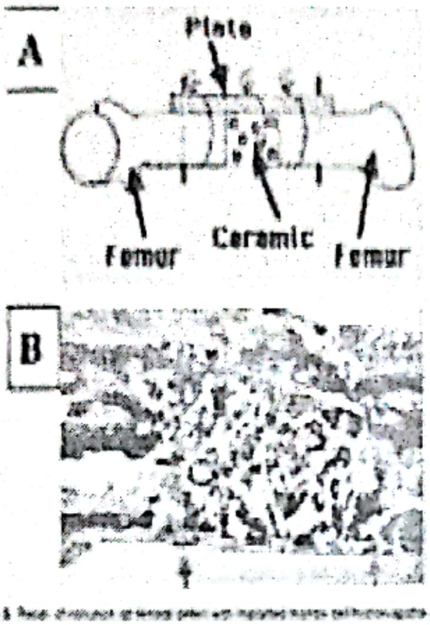
pe care, altfel, nu le-ar ocupa. Este vorba de creşterea prin epitaxie care necesită mai puțină energie decât apariția germenilor de creştere în soluție.

Prin urmare termeni ca osteoconductiv (v. fig. 6.4) şi osteofilic pot fi întrebuințați de cele mai multe ori atunci când se vorbeşte de BFC.



Scanned with OKEN Scanner

Osteoconduction



Modul de aşezare a implantului ceramic şi detaliu

Fig. 6.4. Procesul osteoconductiv.

De exemplu, într-o serie de experimente s-au realizat defecte, create chirurgical în ramele orbitale, în mandibulele şi în crestele iliace ale câinilor. Lăsate neumplute, pe parcursul unor perioade de timp variind până la un an, s-au observat numai aspecte evidente minime de reparare spontană a diferitelor defecte. Atunci când defecte similare au fost umplute cu implanturi poroase de fosfat tricalcic s-a observat o creştere totală a ţesutului osos, după o perioadă post implantare de un an fig 6.5.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

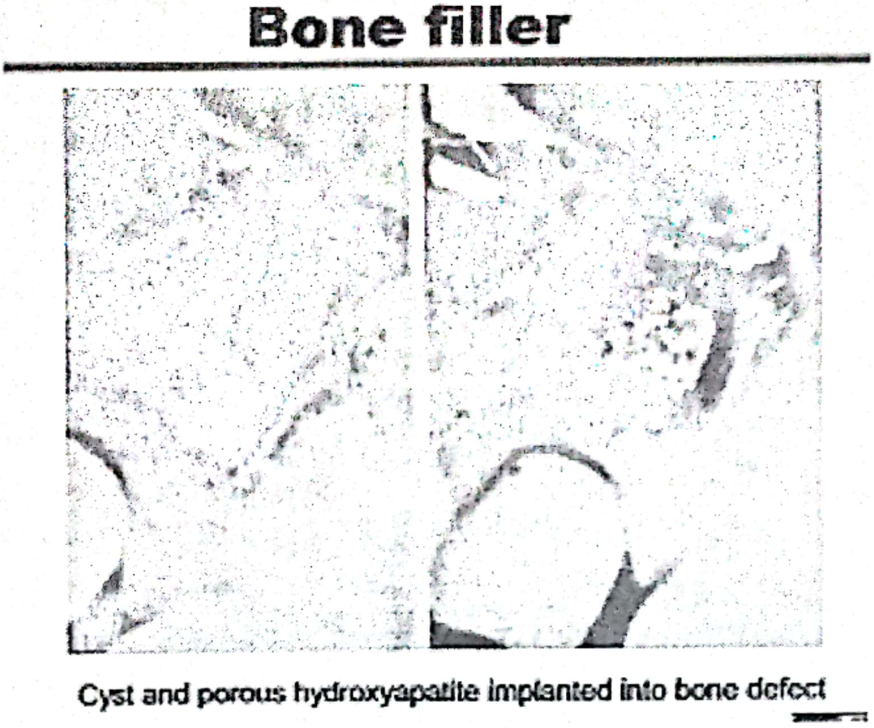


Fig. 6.5.

Posibilele mecanisme de biodegradare.

Aceasta ar putea fi determinată de combinația următoarelor 3 procese:

- frecare fizică, rupere, dezintegrare;
- dizolvare chimică, creşterea locală a concentrațiilor de Ca şi P, care determină formarea unor faze superficiale de tipul : fosfat de calciu amorf, fosfat secundar de calciu dihidrat, fosfat octocalcic, HA impură, similară celei osoase;
- scăderea biologică a pH-ului datorită activității celulare.

Evaluarea biodegradării ***în vitro*** poate fi făcută pe baza experimentărilor de dizolvare realizate pe materiale bine caracterizate compoziționalşi structural. Mărimea biodegradării poate fi exprimată prin cantitatea de Ca sau P în soluția tampon acidă sau ca pierdere relativă în greutate, funcție de timp, în sisteme experimentale şi în condiții bine definite (pH, temperatura, arie

superficială, viteza de agitare, concentrația soluției tampon acide, etc.)

Evaluarea ***în vivo*** a biodegradării se poate realiza prin metode histomorfometrice, determinându-se reducerea dimensiunii implantului şi creşterea dimensiunii porilor.

După cum s-a mai precizat, BFC manifesta grade diferite de biodegradare, această caracteristică fiind una de bază în selecționarea materialelor şi formelor potrivite pentru fiecare tip de aplicație. În funcție de zona de aplicabilitate, materialul trebuie să fie sau nu mărunțit, trebuie să fie sau nu poros. De exemplu, chiar şi cele mai puțin resorbabile materiale din fosfați de calciu nu trebuie să fie folosite în situațiile în care se doreşte remodelarea țesutului osos, înlocuirea acestuia sau obținerea unei rezistențe corespunzătoare a țesutului original. În mod similar, materialele resorbabile pe bază de fosfați de calciu vor fi preferate în situațiile în care se doreşte resorbția, cu înlocuirea concomitentă cu țesut osos, deoarece acestea permit, în timp, o mai bună remodelare, vascularizare şi restaurare a rezistenței. Punerea în libertate a contaminanților din materialele impure poate determina apariția unor corpuri străine sau poate determina manifestarea unor reacții inflamatorii sau chiar de respingere.

Constituienții fazelor minore (de exemplu: pirofosfați, CaO, fosfat tetracalcic) pot altera viteza şi mărimea biodegradării, afectând astfel formarea noului țesut osos. Biodegradarea BFC realizată ca acoperiri subțiri pe substraturi metalice poate compromite stabilitatea implantului metalic. Biodegradarea BFC - constituienți ai unor compozite cu materiale plastice, poate fi afectată de proprietățile chimice ale polimerilor resorbabili.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Introducere.....1
Mediul bucal.....2
Capitolul I
Biomateriale–definiție, considerații generale asupra biomaterialelor.....7
Proprietățile fizice ale biomaterialelor.....9
Proprietățile mecanice.....9
Comportarea la coroziune.....13
Proprietățile tribologice ale bioceramicelor.....15
CAPITOLUL II
Materiale metalice utilizate pentru implanturi.....18
Influența biomaterialelor metalice asupra mediului biologic.....18
Metale folosite in aliajele biomedicale....18
Toxicitatea Metalelor.....21
Eliberarea de ioni.....28
Particule rezultate prin uzură.....29
Reacții tisulare.....30
Reacții inflamatorii.....31
Reacții imune.....32
Sensibilizarea şi alergiile.....32
Carcinogeneza.....33
Influența biomaterialelor metalice asupra supraviețuirii celulare.....36
Influența biomaterialelor metalice asupra răspunsului inflamator.....37
Oțeluri inoxidabile.....38
Proprietățile materialelor metalice.....40
Proprietăți chimice.....48
Proprietăți mecanice.....50
Proprietăți tehnologice.....67
Proprietăți de exploatare.....72

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile oţelurilor inoxidabile.....80
Titanul şi aliaje pe bază de titan.....82
Proprietăţi fizice.....87
Proprietăţi chimice.....89
Proprietăţi biologice.....92
Aliaje de titan.....93
Aliajele de crom – cobalt (STELITE)....98
Aliaje nichel-crom.....99
Nichelul în aliajele dentare.....102
Realizarea protezelor.....103
Stabilirea încărcărilor exterioare.....112
Stabilirea rezultatelor ce se doresc
a fi obţinute.....113
Componenţa trusei de implanturi
maxilo-faciale.....116
CAPITOLUL III
Materiale ceramice utilizate
ca implanturi.....119
Corelaţia între caracteristicile
biomaterialelor ceramice şi mediul uman.....119
Clasificarea biomaterialelor ceramice....125
Tipuri de bioceramici..... 128
Bioceramici inerte.....128
Biomateriale oxidice inerte dense.....128
Biomateriale oxidice inerte poroase.....133
Materiale ceramice bioactive.....135
Materiale bioactive de ultimă generaţie.138
Vitroceramici feromagnetice bioactive..138
Sticle şi vitroceramici bioactive
cu autofixare.....141
Materiale bioactive flexibile.....143
Bioceramici resorbabile.....144
Biomateriale pe bază de fosfaţi
de calciu.....145
Sistemul $CaO - P_2O_5$.....146
Hidroxiapatitul.....150

Scanned with OKEN Scanner

Forme de prezentare a
hidroxiapatitului medical.....155
Fosfaţii de calciu.....155
Hidroxiapatita sintetică.....156
Hidroxiapatita coraliferă.....157
Sticle bioactive (Bioglass®).....159
CAPITOLUL IV
Materiale polimerice utilizate
ca implanturi.....170
Definţii. Caracterizare.....170
Corelaţia dintre masa moleculară
şi vâscozitatea soluţiilor de polimeri.....174
Aranjarea spaţială.....178
Configuraţia catenei.....179
Ramificaţia catenei.....180
Proprietăţi ale polimerilor.....181
Izomeria geometrică.....181
Modul de încatenare al monomerilor.....183
Modul de aranjare în spaţiu a
catenelor polimerice.....184
Starea amorfă şi cristalină.....186
Comportarea termică.....187
Polimeri termorigizi.....187
Structura şi temperatura de tranziţie
sticloasă (Tg).....188
Relaţia structură-proprietate.....191
Cristalizarea polimerilor.....192
Morfologia cristalitelor polimerice.....192
Conformaţie şi cristalinitate.....194
Factori de influenţă.....194
Efecte ale cristalizării.....195
Comportarea mecanică a polimerilor.....196
Comportarea elastică şi vâscoelastică.....196
Vâscoelasticitatea şi curbele
de deformare.....197
Efectul structurii asupra

Scanned with OKEN Scanner

vâscoelasticităţii.....198
Polimeri sintetici utilizaţi în medicină....199
Structura moleculara a polimerilor.....199
Configuraţia.....202
Conformaţia.....202
Polimeri utilizaţi ca biomateriale.....205
Polieterii.....205
Aplicaţii ca biomateriale.....206
Polietilena.....208
Polipropilena, PP.....212
Polimeri ai acidului acrilic (PA) şi metacrilic (PMA).....216
Poliesteri saturaţi.....221
Poliuretani.....225
Polimeri siliconici.....229
CAPITOLUL V
Sisteme compozite.....235
Sisteme compozite cu matrice metalică..235
Clasificarea materialelor compozite.....235
Armăturile pentru MMC-uri.....236
Compozite bazate pe compuşi intermetalici.....238
Metode de fabricare.....239
Utilaje.....243
Aspecte tehnologice.....248
Confecţionarea coroanelor jacket clasice.248
Biomateriale compozite. compozite particulate, compozite fibroase, compozite poroase.....251
Fibrele continue.....252
Particulele.....253
Biocompozite particulate.....254
Bioceramici armate cu fibre metalice.....258
Biocompozite ceramicã / ceramicã.....260
Compozite poroase.....261
Consideraţii generale

Scanned with OKEN Scanner

asupra biomaterialelor.....262
Caracteristicile biomaterialelor.....266
Sisteme compozite cu matrice polimerică şi ranfort din fibre perspective în ştiinţa biomaterialelor.....268
Tendinţe actuale în realizarea şi utilizarea compozitelor polimerice.....268
Influenţa materialului de adaos asupra comportării tribologice.....269
Procesul de transfer pe contrapiesă şi formarea particulelor de uzură.....271
Uzura de adeziune.....272
Uzura abrazivă.....273
Modele ale stratului superficial în procese tribologice pentru compozite polimerice.....274
Modele termice.....274
Problematica adaosurilor de tip micro şi nano în compozite polimerice.....276
Studii de cazuri . răşini compozite. poduri ceramice. sistemele CAD/CAM.....278
Criterii de compatibilitate ale sistemelor matrice – material de ranforsare.....281
CAPITOLUL VI
Degradarea biomaterialelor.....287
Deteriorarea materialelor ceramice.....287
Biodegradarea materialelor ceramice.....288
Influenţa proprietăţilor fizico-chimice şi mecanice asupra biodegradării sau bioresorbţiei.....291
Profilul biologic al biofosfaţilor de calciu (BFC). Mecanismul şi implicaţiile biodegradării.....294

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie:

1. M. Ganuta , "Tratat de implantologie orala", Ed. National, Bucuresti, 1997.
2. R. G. Craig, "Materiale dentare restaurative", Ed. All Educational, Bucuresti, 2001.
3. A. Hristev, "Mecanica si acustica", Ed. Didactica si pedagogica, Bucuresti, 1984.
4. L. M. Constantinescu, C. Berlic, V. Barna, "Fizico-chimia polimerilor. Aplicatii", Ed. Universitatii din Bucuresti, 2006.
5. Popovici I.,Lupuleasa D., *Tehnică farmaceutică*, Ed.Polirom, 1997.
6. Dumitraşcu N., *Biomateriale şi biocompatibilitate*, Ed.Universităţii "Al.I.Cuza"Iaşi, 2007.
7. Borza P., Mihail N.D., *Aparatură biomedicală*, Ed.Tehnică, 1996.
8. Alexandroaei M., *Biotehnologii în industria farmaceutică: lucrări practice şi probleme,* Ed. ERFORMANTICA Iaşi, 2007
9. Abdu R. A., *Repair of paracolostomy hernias with Marlex mesh. Dis. Colon rectum*, *25*, 529 (1983).
10. Abercombie, P., Goddard, M. B., *Wound contraction of skin, Studies by aplinting the wound margins*, J. Anat. *94*, 170 (1970).
11. Adler, R. D., *An evaluation of surgical mesh in the repair of the hernia and tissue defects*, Arch. Surg., *85*, 836 (1962).
12. Adlof, M., Arnaud, J. P., *Experimental study of the resistance and tolerance of prosthetic materials used in the repair of loss substance of the abdominal wall*, Chirurgie, *102*, 390 (1976).
13. Adlof, M., Arnaud, J. P., *Surgical management of large incisional hernias by a*

Scanned with OKEN Scanner

intraperitoneal Mersilene mesh and an aponevrotic graft, Surg. Gynecol. Obstet., *165*, 204 (1987).

14. Aebischer, P., Goddard, M. B., *Tissues reaction to fabrics coated with turbostratic carbon, Subcutanatous versus vascular implants, Biomaterials*, *9*, 80 (1988).

15. Andines, R., *Les membranes artificielles*, Press University de France, Paris (1983).

16. Antonucci, J. M., Bowen, R. L., *Dimethacrylate monomers of aromatic ether esters*, JDREAF, *54*, Abstr. 441 (1975).

17. Askeland, D. R., *The Science and Engineering of Materials*, PWS – Kent Publish. Co., Boston, Messachusets (1984).

18. Assia, E. I., Castaneda, V. E., Legler, U. F. C., Hoggatt, J. P., Brown S. J., Apple, D. J., *Studies on Cataract Surgery and Intraocular Lenses at the Center for Intraocular Lens Research*, Ophtalm. Clin. of North Am., *251-226*, 4(2) (1991).

19. Baijal, M. D., (ed), *Plastics Polimer Science and Technology*, Wiley-Interscience, New York (1982).

20. Barbucci, R., *Biomaterials, La Chimica e L'Industria, 17-30*, 76(1) (1994).

21. Barton, J. A., Burns, C. L., Chandler, H. H., Bowen, R. L., *An experimental radioopaques composite material*, J. Dent. Res., *52*, 731 (1973).

22. Bever, M.B., (ed), *Ecyclopedia of Materials Science and Engineering*, vol. 2, Pergamon MIT (1986).

23. Boboc, Gh., *Aparate ortodontice. Principii si metode*, Editura Medicala, Bucuresti (1974).

Scanned with OKEN Scanner

ISBN 978-973-0-07372-0

Scanned with OKEN Scanner